

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur es-Sciences Physiques

par

Pierre RABACHE

Analyse théorique et calcul des spectres des constituants
moléculaires fondamentaux de la basse stratosphère dans
l'infrarouge lointain.

Soutenue le 29 Septembre 1977 devant la Commission d'Examen

MM. C. HAEUSLER Professeur à l'Université de Rennes I

Président

J. E. HARRIES Directeur de Recherche au National
Physical Laboratory Teddington.

J. F. LE MEN Professeur Directeur de l'I.U.T de
Lannion.

J. LE MEZEC Ingénieur en Chef des Télécommuni-
cations Adjoint du Directeur Scientifique
du CNET.

E. LE ROUX Professeur à l'Université de Rennes I

Examineurs

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur es-Sciences Physiques

 *par*

Pierre RABACHE

Analyse théorique et calcul des spectres des constituants
moléculaires fondamentaux de la basse stratosphère dans
l'infrarouge lointain.

Soutenue le 29 Septembre 1977 devant la Commission d'Examen

MM. C. HAEUSLER Professeur à l'Université de Rennes I

Président

J. E. HARRIES Directeur de Recherche au National
Physical Laboratory Teddington.

J. F. LE MEN Professeur Directeur de l'I.U.T de
Lannion.

J. LE MEZEC Ingénieur en Chef des Télécommuni-
cations Adjoint du Directeur Scientifique
du CNET.

E. LE ROUX Professeur à l'Université de Rennes I

}
Examineurs

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Physiques

par

Le Grade de Docteur en Sciences Physiques



FRANÇOIS HABACHE

Thèse de Doctorat en Sciences Physiques
présentée par M. François Habache
pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Physiques

Soutenance le 20 septembre 1977 devant la Commission d'Examen

Président

M. G. HAEGELER, Professeur à l'Université de Rennes I

J. E. BARRIÈRE, Docteur de l'Université de Rennes I,
Physique Expérimentale, Laboratoire

J. F. LE MEN, Professeur Docteur de l'U.E.T. de
Lorient

J. LE MEZEC, Ingénieur en Chef des Travaux
Publics, Ingénieur du Service Technique
de l'U.E.T.

Examinateurs

E. LE ROUX, Professeur à l'Université de Rennes I

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. MILON Y.
M. VENE J.
M. VACHER M.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.
Melle HAMON M.R.

MATHEMATIQUES

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. MIGNOT Alain
M. RUGET Gabriel
M. BERTHELOT Pierre
M. GUIVARC'H Yves
M. CONZE Jean-Pierre
M. TOUGERON Jean-Claude
M. KEANE Mickaël
M. BOULAYE Guy
M. HOUDEBINE Jean
M. CAMUS Jacques
M. LEGOUPIL Jean

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. FERRAND Daniel
M. BREEN Lawrence
M. LERMAN Israël
M. JACOD Jean
M. LENFANT Jacques
M. TRILLING Laurent
M. NEDELEC Jean-Claude
M. CROUZEIX Michel

PHYSIQUE

M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN Simone née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LEROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel
M. DECAMPS Edmond-Antoine

M. GUIDINI Joseph
M. DURAND Alain

CHIMIE

Professeurs

M. LE MOAL Henri
M. LEVAS Emile
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT Jacques
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE Robert
M. GUERILLOT Claude, Roger
M. KERFANTO Michel (ENSCR)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy
M. TALLEC André

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. HAMELIN Jack

CHIMIE BIOLOGIQUE

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

GEOLOGIE

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

M. BONHOMMET Norbert
M. CHOUKROUNE Pierre

ZOOLOGIE

M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOT Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE Jean-Claude

M. CALLEC Jean-Jacques

BOTANIQUE

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile
M. TOUFFET Jean

M. HUON André

PHILOSOPHIE

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur C. HAEUSLER Professeur à l'Université de Rennes. Je suis heureux de lui exprimer ma gratitude pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer. Je le remercie vivement de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie sincèrement le Dr J.E. HARRIES du National Physical Laboratories des conseils qu'il m'a donné au cours de l'examen de ce manuscrit.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur J. LE MEZEC Adjoint au Directeur Scientifique du C.N.E.T. de l'aide importante et continue qu'il m'a apportée au cours de travail.

Messieurs les Professeurs LE ROUX et LE MEN m'ont fait le plaisir de bien vouloir s'intéresser à ce travail et participer au jury. Je les prie de croire à l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie Monsieur N. LE JENTER Professeur à l'I.U.T. de LANNION pour son amicale coopération.

Une partie de ce travail a été effectuée en collaboration avec B. REBOURS. Je tiens à lui exprimer à quel point j'ai été sensible à ses qualités scientifiques. Qu'il soit assuré de toute mon amitié.

Que tous ceux qui ont contribué à ce travail trouvent ici l'expression de ma reconnaissance en particulier : Messieurs LE CLERC et LE GUEN du Laboratoire de calcul du C.N.E.T. à LANNION pour la programmation et le tracé des spectres. Monsieur BADIER de l'I.U.T. de LANNION pour son travail de reproduction photographique.

Je remercie très vivement Madame HAMON du Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire qui a assuré avec beaucoup de compétence, de célérité et de dévouement la frappe de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

I.1 - DOMAINE INFRAROUGE LOINTAIN

I.1.1 - Détecteurs dans l'infrarouge lointain

I.1.2 - Plateformes de mesures en haute altitude

I.2 - COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE

I.2.1 - Concentration des constituants gazeux atmosphériques

I.2.2 - Composition de la basse stratosphère

I.3 - CALCUL DE SPECTRES DANS L'INFRAROUGE DANS LA BASSE STRATOSPHERE

CHAPITRE II

II.1 - INTENSITE LUMINEUSE, INTENSITE ENERGETIQUE

II.1.1 - Luminance énergétique

II.1.2 - Intensité et luminance spectrales

II.1.3 - Coefficient d'absorption

II.1.4 - Coefficient d'émission

II.2 - EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF

II.3 - METHODE GENERALE DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION

II.4 - INTENSITE INTEGREE D'UNE RAIE SPECTRALE

II.5 - LARGEUR ET PROFIL DE RAIE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

II.5.1 - *Largeur de raie*

II.5.2 - *Corps de raie dans l'infrarouge lointain*

II.6 - ACTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION SUR LE CORPS DE RAIE

II.6.1 - *Action de la température*

II.6.2 - *Action de la pression*

CHAPITRE III

III.1 - STRUCTURE ET SYMETRIE DES MOLECULES H_2O et O_3

III.2 - STRUCTURE MOLECULAIRE DE NO ET DE O_2

III.3 - ANALYSE THEORIQUE DES MOLECULES ASYMETRIQUES (ROTATION)

III.3.1 - *Niveaux d'énergie des toupies asymétriques légères*

III.3.2 - *Distorsions centrifuges*

III.3.3 - *Règles de sélection*

III.3.4 - *Application au calcul des niveaux d'énergie de O_3*

III.4 - ELEMENTS MATRICIELS DES COSINUS DIRECTEURS DES MOLECULES ASYMETRIQUES

III.5 - TRANSITIONS DE O_2

III.5.1 - *Niveaux d'énergie de O_2*

III.5.2 - *Eléments matriciels du moment magnétique de O_2*

III.6 - TRANSITIONS DE NO

III.6.1 - *Niveaux d'énergie*

III.6.2 - *Molécule en mouvement*

III.6.3 - *Eléments matriciels du moment dipolaire*

CHAPITRE IV

IV.1 - INTENSITE INTEGREE DES RAIES DE H_2O , O_2 , O_3 , NO (dans le domaine des rotations pures)

IV.1.1 - *Fonction de partition rotationnelle de H_2O et O_3*

IV.1.2 - *Fonction de partition rotationnelle de O_2*

IV.1.3 - *Fonction de partition rotationnelle de NO*

IV.1.4 - *Intensité intégrée des raies de H_2O , O_2 , O_3 et NO*

IV.1.5 - *Résultats*

IV.2 - CALCUL DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION

IV.2.1 - *Analyse numérique du calcul des coefficients d'absorption*

IV.2.2 - *Programme de calcul*

IV.3 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

IV.3.1 - *Coefficients d'absorption de H_2O et O_3*

IV.3.2 - *Coefficients d'absorption de O_2*

IV.3.3 - *Coefficients d'absorption de NO*

CHAPITRE V

V.1 - ANALYSE NUMERIQUE DU CALCUL DE LA TRANSMISSION SPECTRALE

V.2 - RESULTATS OBTENUS

V.2.1 - *Comparaison entre le spectre calculé et le spectre mesuré*

V.3 - ANALYSE SPECTRALE DE LA TRANSMISSION DE H_2O et O_3

V.3.1 - *Recherche des fenêtres de transmission spectrale*

V.3.2 - *Identification des raies de l'ozone*

V.4 - ETUDE DE LA TRANSMISSION ATMOSPHERIQUE EN FONCTION DE L'ANGLE DE VISEE

- V.4.1 - Influence de l'angle de visée sur les raies de vapeur d'eau
- V.4.2 - Influence de l'angle de visée sur les fenêtres spectrales de H_2O
- V.4.3 - Influence de l'angle de visée sur la transmission spectrale de l'ozone
- V.4.4 - Influence de l'angle de visée sur la transmission globale de H_2O et O_3

V.5 - ETUDE DE LA TRANSMISSION ATMOSPHERIQUE DE H_2O ET O_3 EN FONCTION DE L'ALTITUDE

- V.5.1 - Evolution des raies d'absorption de H_2O et O_3 en fonction de l'altitude
- V.5.2 - Evolution des fenêtres spectrales en fonction de l'altitude

CHAPITRE VI

VI.1 - ANALYSE NUMERIQUE DE L'EMISSION SPECTRALE

- VI.1.1 - Programme de calcul de $\mathcal{L}_{H_0}(\nu, H)$

VI.2 - RESULTATS

- VI.2.1 - Spectres synthétiques de l'émission (H_2O et O_3)
- VI.2.2 - Spectre théorique de l'émission spectrale de H_2O , O_3 et O_2
- VI.2.3 - Emission spectrale de NO

VI.3 - INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION VERTICALE DE LA TEMPERATURE SUR L'EMISSION SPECTRALE

VI.4 - INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION VERTICALE DE LA CONCENTRATION DES CONSTITUANTS

VI.5 - ACTION DU PROFIL DES RAIES

VI.6 - MESURES D'EMISSION SPECTRALE DANS LA BASSE STRATOSPHERE

VI.7 - COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES CALCULES ET MESURES

VI.7.1 - *Radiance spectrale entre 12 et 32 cm⁻¹*

VI.7.2 - *Radiance spectrale entre 80 et 110 cm⁻¹*

VI.8 - CONVOLUTION DES SPECTRES CALCULES

VI.8.1 - *Spectres calculés et mesurés.*

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Pour rendre compte des mécanismes complexes d'échanges physico-chimiques entre les constituants moléculaires du milieu gazeux dans la basse stratosphère, la concentration relative de chacun des constituants composant ce milieu doit être connue. Cependant, les mesures permettant de déterminer ces valeurs nécessitent un appareillage coûteux et de mise en oeuvre délicate aux altitudes considérées.

GEBBIE et autres (1) ont résolu ces problèmes ; ils ont mesuré l'énergie spectrale rayonnée par l'atmosphère. A la suite de ces travaux, BURROUGHS et HARRIES (2) ont déduit des spectres ainsi observés les concentrations des constituants essentiels de la basse stratosphère. Ces dernières années, une équipe anglaise (3) et une équipe française (4) ont effectué des travaux similaires avec un matériel perfectionné, en utilisant l'avion supersonique "Concorde" comme plateforme de mesure.

Les spectres mesurés sont difficiles à interpréter. En effet, les constituants apparaissent dans les spectres sous la forme de raies dont la grandeur absolue n'est pas connue. En outre, la position des raies dans l'échelle des nombres d'onde résulte, dans bien des cas, de la superposition de raies fines de constituants différents.

L'interprétation des spectres mesurés dans la basse stratosphère à partir des spectres des constituants mesurés au laboratoire s'est avérée insuffisante pour identifier avec certitude les nombreuses raies observées. La simulation théorique de ces spectres n'ayant jamais été entreprise à notre connaissance, il nous a paru original de proposer une méthode de calcul basée sur l'intégration de l'équation de transfert (5). Cette méthode

présente, à notre avis, deux avantages :

- elle permet d'interpréter les spectres observés.
- elle fournit des informations fondamentales prospectives, pour des conditions de mesures particulières (variation d'altitude, angle de visée, etc...) qui ne peuvent faire l'objet d'expériences au cours d'un vol. De plus, elle peut être étendue à d'autres modèles d'atmosphère, avec des constituants gazeux différents (nous pensons tout particulièrement aux planètes).

Nous avons divisé ce mémoire en six chapitres. Dans le chapitre I, nous analysons la constitution de l'atmosphère terrestre, puis nous présentons, pour la basse stratosphère, les paramètres qui caractérisent le modèle physique que nous avons adopté, comme hypothèse, dans notre calcul. L'analyse de l'équation de transfert radiatif fait l'objet du chapitre II, dans lequel nous décrivons une méthode analytique permettant d'intégrer numériquement cette équation. Dans le chapitre III, nous calculons les paramètres moléculaires des constituants du milieu stratosphérique H_2O , O_3 , O_2 , NO , à partir des grandeurs rotationnelles mesurées par différents auteurs. Puis, nous calculons les nombres d'onde et l'intensité intégrée des constituants dans le domaine des rotations pures. La première application de notre calcul est faite dans le chapitre IV, dans lequel nous discutons les grandeurs relatives des coefficients d'absorption de ces constituants. L'analyse numérique du calcul de la transmission spectrale est détaillée dans le chapitre V, où nous discutons la transmission du milieu en fonction de l'angle et de l'altitude de la mesure. Dans le chapitre VI, nous effectuons le calcul de l'émission spectrale à l'aide des paramètres des raies calculés au chapitre V. Pour terminer, nous comparons les spectres calculés aux spectres mesurés par différents auteurs.

Note : les équations seront notées dans le texte sous la forme : II.19 (équation 19 du chapitre II). Il en sera de même pour les figures.

CHAPITRE I

Ce mémoire, comme le précise son titre, se rapporte, d'une part au domaine spectral de l'infrarouge lointain, d'autre part à la basse stratosphère. Aussi, nous a-t'il semblé utile de présenter une analyse succincte de la spectrométrie du milieu en distinguant ces deux centres d'intérêt.

Nous verrons, dans la première partie, l'évolution des mesures effectuées dans l'infrarouge lointain, depuis les observatoires de montagne jusqu'aux laboratoires embarqués dans les avions supersoniques. Dans une seconde partie, nous présenterons les caractéristiques essentielles de la basse stratosphère, puis nous analyserons la concentration et les échanges chimiques entre les constituants les plus importants du milieu. Enfin, nous ferons une mise au point des travaux effectués sur le sujet de notre étude, à partir de laquelle nous dégagerons l'intérêt de notre travail.

I.1 - DOMAINE INFRAROUGE LOINTAIN

Les sources célestes de lumière émettent des photons dont les longueurs d'onde s'étendent des rayons gamma aux ondes Hertziennes.

L'infrarouge est la zone spectrale comprise entre le domaine optique $\lambda \leq 1\mu\text{m}$ et le domaine des micro-ondes $\lambda \geq 1\text{mm}$. Ce vaste domaine spectral peut se diviser, à son tour, en deux parties : l'infrarouge proche avec $\lambda \leq 20\mu\text{m}$ et l'infrarouge lointain avec $\lambda \geq 20\mu\text{m}$. Ces limites quelques peu arbitraires du domaine infrarouge résultent de deux causes : l'une liée

aux limites technologiques qui ont été celles du passé, l'autre aux phénomènes physiques qui donnent naissance aux spectres observés.

Analysons et précisons ces causes :

- Dans le passé, la sensibilité des détecteurs permettait difficilement de faire des mesures au-delà de $15\mu\text{m}$, car le flux détecté était de 100 à 1000 fois plus faible que dans la gamme $1-5\mu\text{m}$.

- En ce qui concerne le choix théorique de ces limites, nous pouvons dire que l'infrarouge lointain est une zone spectrale où l'énergie moléculaire est caractérisée par la rotation des molécules, alors que la gamme spectrale de l'infrarouge proche correspond, pour ce qui concerne l'analyse des phénomènes, aux vibrations-rotations des molécules.

Les limitations technologiques ont fait que l'infrarouge lointain a été relativement peu étudié, contrairement à l'infrarouge proche et au domaine des micro-ondes.

Dans l'atmosphère terrestre, le désintéressement des observateurs (astronomes et astrophysiciens) pour cette gamme spectrale provenait de difficultés inhérentes au matériel expérimental, comme nous l'avons signalé, mais aussi et surtout, à la forte absorption de la vapeur d'eau H_2O dans les basses couches de l'atmosphère. Pour ces observateurs, le milieu atmosphérique dans l'infrarouge lointain était totalement opaque aux rayonnements stellaires donc sans intérêt.

Cette attitude, réaliste à une certaine époque (jusqu'aux années 60), a changé sous l'impulsion de deux facteurs que nous allons analyser.

1.1.1 - Détecteurs dans l'infrarouge lointain

Des techniques nouvelles comportant des détecteurs refroidis (Bolomètres) de très hautes performances ont permis de mesurer des flux extrêmement faibles $10^{-9} \text{ W sr}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ par unité de nombre d'onde. Les systèmes optiques complexes, qui étaient utilisés pour des mesures à haute résolution, ont pu être simplifiés en vue de leur utilisation sur des plateformes embarquées. Enfin, l'évolution des systèmes de traitement et d'acquisition des données (mini-ordinateurs) a facilité le stockage d'un grand nombre d'informations caractéristiques des mesures spectrales, ce qui a permis l'utilisation des spectromètres à transformée de Fourier.

1.1.2 - Plateformes de mesures en haute altitude

GEBBIE (6) a été le premier à montrer que des fenêtres spectrales existaient dans l'infrarouge lointain, entre 22 et 28 cm^{-1} *, lorsque les spectres étaient enregistrés en altitude. A la suite de ces travaux, de nombreuses observations ont été faites à partir des observatoires de montagne. En France, nous citerons les mesures de la concentration d'ozone effectuées par VIGROUX et autres (7) dans l'infrarouge proche.

Les observations de l'absorption atmosphérique ont été effectuées à bord d'avions par EDDY et autres (8), puis à bord de ballons par GAY (9). A la suite de ces travaux, de nombreuses mesures furent faites à l'aide de spectromètres embarqués sur des avions supersoniques volant à haute altitude.

* Pour exprimer les nombres d'onde, nous utiliserons indifféremment les notations usuelles : ν en cm^{-1} et ν en μm^{-1} , sachant que :

$$\nu \mu\text{m}^{-1} = \nu \text{cm}^{-1} \cdot 10^4$$

HARRIES et autres (3), MARTEN et autres (4) ont mesuré à partir de l'avion "Concorde 001" l'émission spectrale de la basse stratosphère.

A partir des spectres enregistrés puis tracés au laboratoire, BURROUGHS et HARRIES (2) ont montré qu'il était possible de calculer la concentration des constituants du milieu, ce qui fait l'intérêt de ces mesures spectrales.

I.2 - COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE

Les nombreuses mesures effectuées dans l'atmosphère permettent de se faire une idée assez précise de la répartition verticale des températures et des pressions. La *figure 1* présente les valeurs moyennes de ces deux paramètres fondamentaux du milieu.

Partant du niveau zéro, lorsqu'on s'élève en altitude, on distingue diverses régions spécifiques qui permettent un classement.

La Troposphère - La température décroît à partir de sa valeur initiale (niveau de la mer) jusqu'à un niveau appelé Tropopause, niveau à partir duquel elle cesse de décroître. La tropopause varie en fonction de la latitude : entre 18 km à l'équateur et 5 km aux pôles. Dans nos régions voisines de 50°N, la tropopause se situe entre 10 et 12 km.

La Stratosphère - Cette région s'étend au delà de la tropopause. Jusqu'aux altitudes de 25-30 km, la température est sensiblement constante. Elle augmente ensuite jusqu'à 50 km (stratopause), en raison de l'absorption du rayonnement solaire par l'ozone.

La Mésosphère - Elle s'étend au delà de la stratopause jusqu'à un minimum de température situé à 80 km, correspondant à la mésopause. Au delà de 80 km dans la thermosphère, la température croît, semble-t'il, constamment, pour atteindre 1200°K à 200 km.

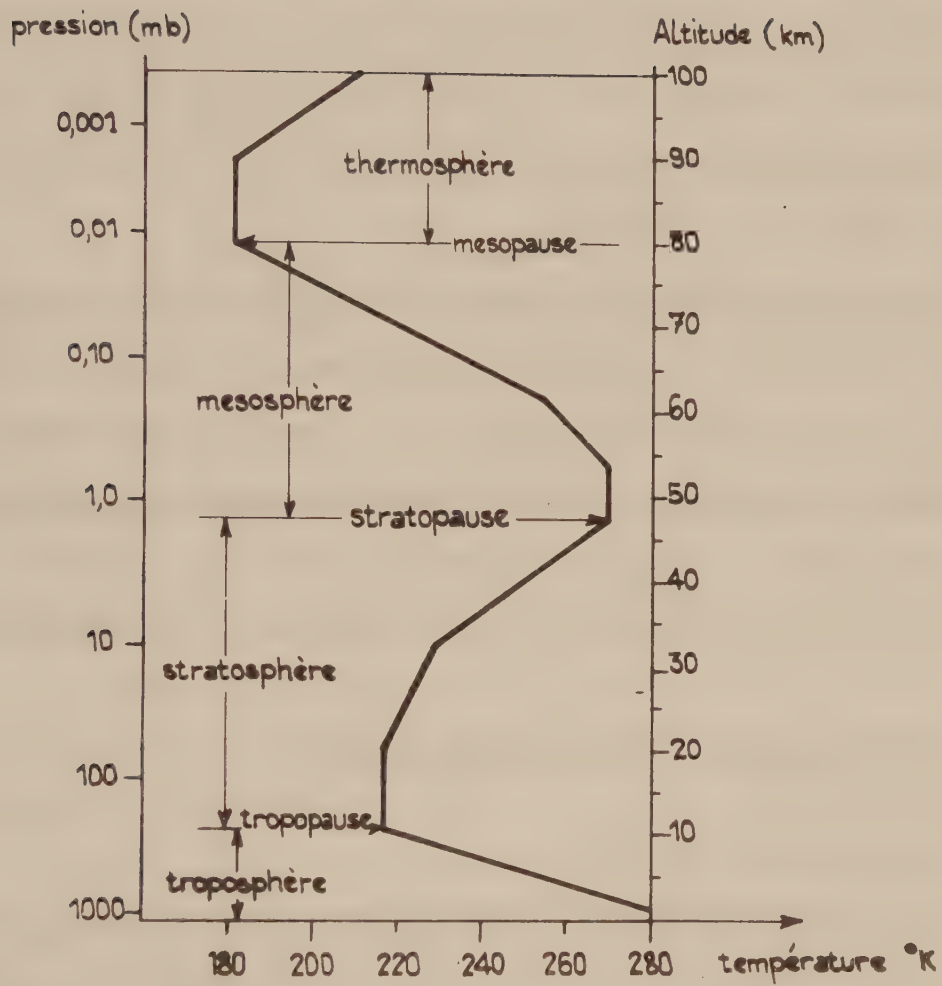


FIGURE 1 : ATMOSPHÈRE TERRESTRE

1.2.1 - Concentration des constituants gazeux atmosphériques

Les basses couches de l'atmosphère terrestre sont constituées d'un mélange de gaz, dont les uns sont dits permanents ; pour ceux-ci, la quantité et la distribution verticale sont sensiblement constantes. C'est en volume, le cas de l'azote 78%, l'oxygène 20,94%, le gaz carbonique 0,033%, puis les gaz rares tels que l'argon, l'hélium, etc ... D'autres gaz sont variables. Ainsi, la vapeur d'eau (H_2O) et l'ozone (O_3) présentent des distributions spatiales inhomogènes et des variations de concentration importantes en fonction de l'altitude.

La concentration des absorbants pour une altitude déterminée peut être très différente ; ainsi, la concentration de O_2 est 10 000 fois plus forte que les concentrations de H_2O et O_3 aux altitudes comprises entre 20 et 30 km (la concentration de ces deux constituants étant sensiblement équivalente). Cette remarque est importante pour la suite, du fait que l'absorption des constituants est une fonction de leur concentration.

1.2.2 - Composition de la basse stratosphère

a) Température et pression

Les courbes caractéristiques que nous avons utilisées correspondent au modèle standard A.R.D.C. extraites de "Atmospheric Radiation", 1, GOODY (10) (figure 2). Ce modèle standard diffère quelque peu des valeurs moyennes présentées dans la figure 1 et pour certains calculs concernant particulièrement l'action de la température, nous utiliserons une distribution verticale de la température résultant de mesures effectuées par la Météorologie Nationale.

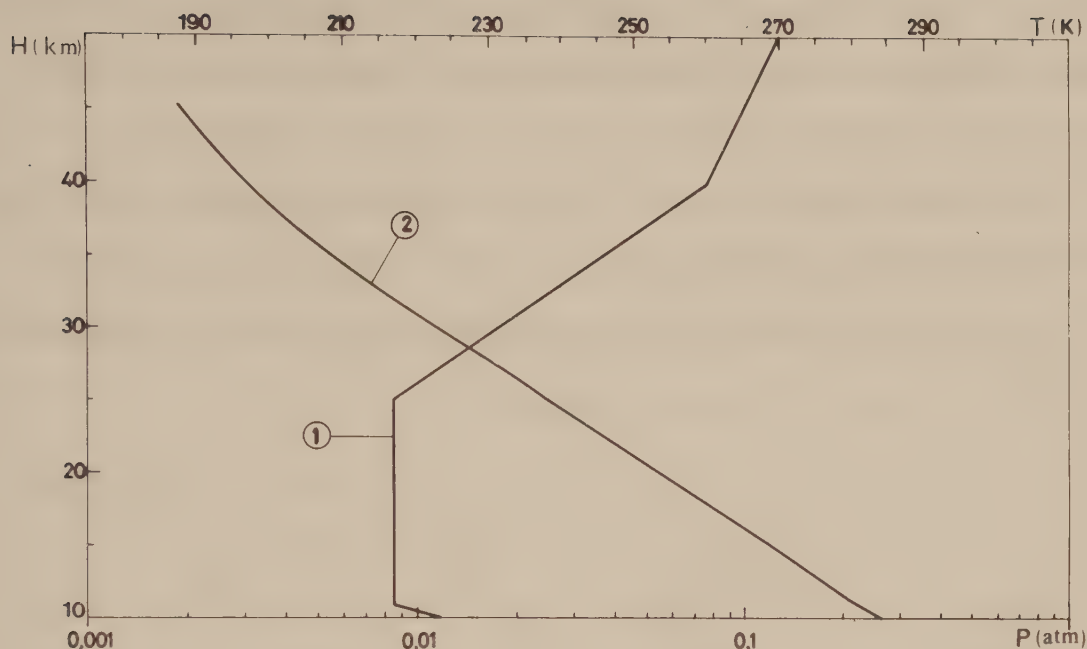


FIGURE 2 : TEMPÉRATURE (COURBE 1), PRESSION (COURBE 2)

b) Concentration des constituants

En plus des constituants gazeux que nous allons étudier, l'atmosphère contient en suspension des particules solides et liquides qui proviennent des sources naturelles : éruptions volcaniques, feu de forêt etc .. mais aussi des fumées des zones industrielles. Leur concentration relative à celle des constituants du milieu décroît rapidement en fonction de l'altitude et leur contribution à l'absorption du rayonnement solaire peut être négligée au-dessus de la Tropopause VASSY (11). Nous avons représenté, sur la Figure 3, la distribution des concentrations des principaux absorbants dans l'infrarouge lointain : H_2O , O_2 et O_3 . Nous avons également représenté celle de NO qui fait l'objet d'une étude particulière. Notons que chacune de ces molécules présente des variétés isotopiques différentes, caractérisées chacune par un spectre propre. L'abondance relative des espèces isotopiques

est inférieure au millième à celle relative à la molécule mère. L'intensité des raies d'absorption étant proportionnelle à la concentration du constituant, les raies issues des isotopes seront, de ce fait, négligées dans nos calculs. Nous pensons toutefois que, dans le cas d'une analyse à très haute résolution, les espèces isotopiques de la vapeur d'eau, dont les coefficients d'absorption sont particulièrement élevés, pourraient être considérées.

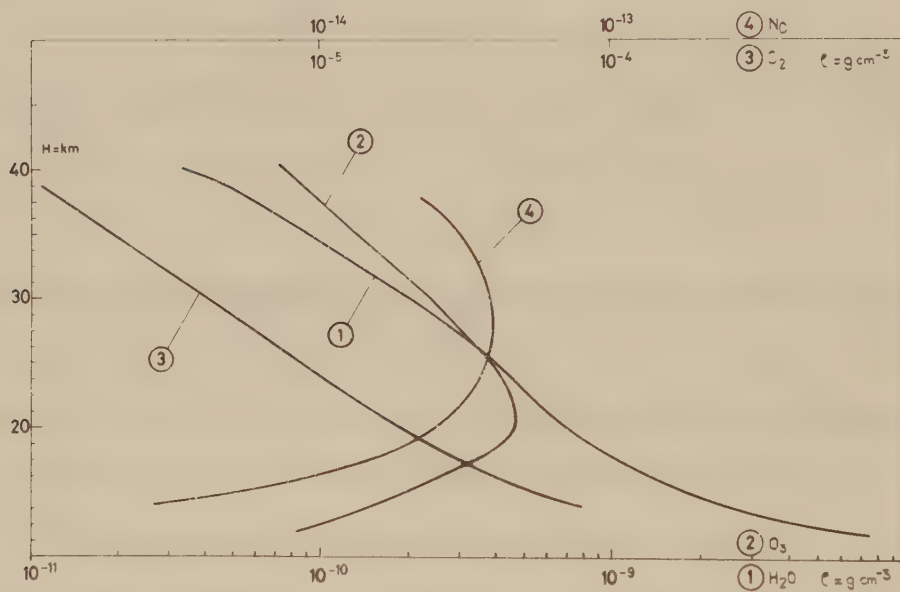


FIGURE 3 : CONCENTRATION DES CONSTITUANTS EN FONCTION DE L'ALTITUDE

c) Concentration de H_2O

Cette concentration en fonction de la verticale a été mesurée par SMITH et autres (12), Mc KINNON et autres (13), MASTENBROOK (14), selon des méthodes hydrométriques classiques. Les mesures que nous avons considérées ont été effectuées entre 20° et 50° Nord. Des variations saisonnières de la concentration ont été observées par ces auteurs, sans évolution notable

avec la latitude, sauf à l'équateur. La courbe représentée dans la *figure 3* est une moyenne des valeurs mesurées par les auteurs cités.

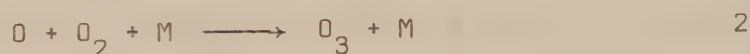
d) Concentration de O_3

Rappelons brièvement et schématiquement les étapes intermédiaires concernant la formation d'ozone dans la stratosphère.

Sous l'action du rayonnement solaire, l'oxygène est dissocié et libère deux atomes.



La formation de l'ozone s'effectue alors par collision à trois corps où M (qui peut être N_2 ou O_2 ) est la troisième particule.



La molécule d'ozone peut à son tour être dissocié par une réaction lente.



Moins stable que la molécule d'oxygène, O_3 peut être dissociée par la lumière visible ou ultraviolette (photodissociation rapide).



L'ensemble de ces combinaisons entre O , O_2 et O_3 est discuté dans la théorie photochimique de l'ozone dans la stratosphère par CHAPMAN (15). L'ozone n'est pas réparti uniformément dans l'atmosphère comme N_2 ou O_2 . Les expériences, effectuées en France par VASSY et à l'étranger par de nombreux spécialistes, montrent que la distribution selon la verticale du

nombre de molécules de O_3 présente un maximum. La grandeur et la position de ce maximum en fonction de l'altitude dépendent de la saison et des conditions météorologiques au moment du sondage, VIGROUX (7). Nous retiendrons que, dans nos régions, ce maximum se situe entre 20 et 30 km d'altitude.

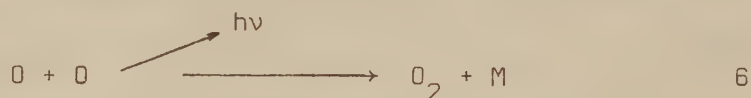
e) Concentration de $^{16}O_2$

Les mécanismes essentiels qui concourent à la production de l'oxygène dans la basse stratosphère peuvent être illustrés, de manière succincte, par les équations simples qui suivent.

Comme l'indique NICOLET (16), l'oxygène atomique peut être recombéné en présence d'un troisième corps pour donner O_2 , suivant le schéma :



ou avec émission d'un photon :



Comme nous l'avons vu précédemment, il peut être également constitué par destruction de la molécule O_3 par collision et photodissociation :



Les mesures de la concentration de O_2 représentées *figure 3* ont été présentées par NICOLET (16). Nous avons vérifié qu'elles étaient en accord avec les travaux de FRIEDMAN (17).

f) Concentration de NO

La dissociation de l'hémioxyde d'azote (N_2O) est une source importante du NO stratosphérique, McELROY et McCONNELL (18)), suivant le schéma :



La destruction chimique de N_2O conduit aussi à la formation de NO :



où O est produit par la photodissociation de O_3 (équation 8).

Nous avons utilisé les résultats des mesures de ACKERMAN et autres (19) pour représenter les variations de NO en fonction de l'altitude dans la basse stratosphère. Les valeurs mesurées par ces auteurs sont encore sujet à controverse ; néanmoins, dans le cadre de notre étude, elles représentent une hypothèse réaliste.

I.3 - CALCUL DE SPECTRES DANS L'INFRAROUGE DANS LA BASSE STRATOSPHERE

a) Calcul de l'absorption

Des recherches ont été entreprises par divers auteurs en vue de confronter les résultats expérimentaux concernant la concentration des molécules de la stratosphère aux résultats obtenus à partir des spectres d'absorption.

La méthode de calcul raie à raie est utilisée par la plupart d'entre eux, car elle permet de simuler des spectres à haute résolution. Cette méthode consiste à calculer, pour un nombre d'onde donné, la contribution à l'absorption de chacune des raies des constituants considérés et

à sommer les valeurs ainsi obtenues.

Les principaux travaux effectués sur ce sujet, dans le domaine qui nous intéresse, sont les suivants :

BASTIN (20) a appliqué à H_2O et O_2 une méthode de calcul de l'absorption dans le domaine spectral 3-40 cm^{-1} . Puis il a discuté l'influence de la température et de la pression, en faisant varier ces deux paramètres du calcul. Il a ainsi montré qu'aux faibles nombres d'onde, les valeurs de l'absorption spectrale mesurée étaient supérieures aux valeurs calculées. Il a proposé une modification des valeurs calculées, afin de corroborer le spectre expérimental.

HALL (21)* a calculé l'absorption due à la vapeur d'eau dans le domaine spectral 1-100 cm^{-1} pour $J > 12$. (Une telle restriction éliminait de nombreuses raies du spectre). Le modèle utilisé pour calculer l'absorption atmosphérique était des plus simples : atmosphère standard avec une concentration uniforme de 1 g/m^3 de vapeur d'eau. Malgré ces simplifications, HALL a donné un résultat important en calculant l'absorption spectrale à 0 , 2 , 4 et 10 km d'altitude.

BURCH (22) a calculé le coefficient d'absorption de la vapeur d'eau à partir des données de BENEDICT et KAPLAN (23), dans le but de discuter le profil de raie adapté aux calculs effectués dans l'infrarouge lointain. Il a donc utilisé divers profils de raie et montré, en comparant ses résultats calculés à deux valeurs expérimentales, qu'aucun d'entre eux n'était parfaitement adapté au domaine de l'infrarouge lointain. Nous discuterons ce point important dans notre mémoire.

Notons que depuis ces travaux, HALL (21)* a affiné son modèle et effectué un calcul plus complet.

Les principaux travaux concernant le calcul du spectre de l'ozone dans l'infrarouge lointain ont été faits par GORA (24). Cet auteur a calculé les nombres d'onde du spectre et les intensités intégrées des raies entre 10 et 80 cm^{-1} .

Dernièrement, Mc CLATCHEY et autres (25) ont publié une bande magnétique concernant plusieurs constituants. Des méthodes de calcul de la transmission spectrale ont été proposées par KYLE (26), SCOTT (27), KUNDE et MAGUIRE (28).

b) Calcul de l'émission spectrale

WILLIAMS et autres (29) ont calculé l'émission spectrale pour un nombre d'onde particulier, mais nous n'avons pas rencontré de méthode de calcul de spectres concernant l'émission, quoique de nombreux résultats expérimentaux aient été publiés. A posteriori, le manque d'intérêt pour ces calculs nous semble dû à plusieurs causes :

1) Le manque de données. Les raies identifiées dans les spectres mesurés appartiennent, dans bien des cas, à des constituants dont on ne connaît pas les caractéristiques spectrales (intensité intégrée, nombre d'onde des raies, etc ...).

2) La complexité des programmes. L'intégration de l'équation de transfert, à partir d'un modèle d'atmosphère, nécessite un long travail d'analyse numérique et de programmation.

3) Le coût élevé des heures de calcul, tant pour la mise au point des programmes que pour le traitement et le tracé des spectres, peut arrêter les meilleures intentions.

c) Objet de ce mémoire

Nous avons entrepris, à partir de 1971, de calculer les paramètres des raies (intensité intégrée, demi-largeur à mi-hauteur des raies ...) des constituants les plus importants du milieu stratosphérique, O_3 et O_2 . Nous avons bénéficié de l'apport des tables de BENEDICT pour les raies de H_2O . Dernièrement, nous avons entrepris de travailler sur NO qui est un élément important de la physicochimie du milieu stratosphérique. Ces paramètres ont été introduits dans un programme que nous avons structuré avec l'aide de B. REBOURS (5), le travail de la programmation étant effectué par le Laboratoire de Calcul du Centre National d'Etudes des Télécommunications. Ce programme permet d'obtenir simultanément : l'absorption spectrale, la transmission et l'émission du milieu stratosphérique dans l'infrarouge lointain.

CHAPITRE 2

Ce chapitre a pour but d'introduire les formules que nous avons utilisées pour intégrer numériquement l'équation de transfert radiatif, dans un domaine parfaitement défini : la basse stratosphère et l'infrarouge lointain.

Nous verrons, dans une première partie, que le milieu stratosphérique est caractérisé par un coefficient d'émission et un coefficient d'absorption. Nous montrerons que l'intégration de l'équation de transfert permet d'évaluer l'émission spectrale du milieu à partir du coefficient d'absorption de ses constituants.

Pour obtenir ces coefficients d'absorption, nous analyserons une méthode de calcul de l'intensité intégrée des raies, puis nous discuterons la largeur des raies dans l'infrarouge lointain, à des pressions et des températures qui sont celles de la basse stratosphère. Enfin, nous montrerons qu'il est correct d'utiliser dans nos calculs le corps de raie de LORENTZ simple, mais que, dans la perspective de calculs futurs, aux altitudes élevées, il serait indispensable d'utiliser un corps de raie plus complexe.

II.1 - INTENSITE LUMINEUSE. INTENSITE ENERGETIQUE

La lumière transporte de l'énergie, ce qui explique son action sur les récepteurs thermiques. Entre les grandeurs photométriques et les grandeurs énergétiques correspondantes, il existe un rapport qui ne dépend que des unités utilisées et de la composition spectrale de la lumière étudiée. Nous allons préciser succinctement, dans ce qui suit, les définitions relatives aux grandeurs énergétiques et les unités que nous avons choisies.

Le flux énergétique est caractéristique d'une puissance, exprimée en watts et notée P . A ce flux de radiation correspond nécessairement un flux lumineux F exprimé en lumens. La relation entre ces grandeurs est donnée par :

$$F = \gamma P \quad 1$$

ou γ est une constante.

Soit une source O ponctuelle. Le faisceau qu'elle projette sur un élément de surface (ds) entourant le point A est contenu dans un cône de sommet O qui s'appuie sur le contour de (ds) (voir figure 1-a). Si (ds) est petit, le flux lumineux du faisceau dF est proportionnel à l'angle solide de $d\Omega$.

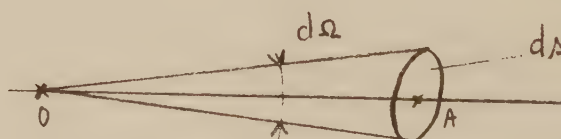


FIGURE 1-a : FLUX LUMINEUX

Le quotient $dF/d\Omega$ est appelé : intensité lumineuse (I^*) de la source 0 dans la direction OA.

Il résulte de cette définition que l'intensité énergétique (I) est définie par le rapport :

$$I = dP/d\Omega \quad 2$$

dP étant l'élément de flux énergétique considéré.

11.1.1 - Luminance énergétique

Considérons le cas d'une source non ponctuelle représentée sur la *figure 1-b* par l'élément de surface $d\Sigma$ entourant le point 0 et dont la normale fait un angle (α) avec la direction moyenne OA des rayons considérés.



FIGURE 1-b : LUMINANCE ENERGÉTIQUE

L'intensité lumineuse dI de cet élément de surface dans cette direction est alors :

$$dI^* = L^* d\Sigma \cos \alpha \quad 3$$

La grandeur L^* indépendante de $d\Sigma$ (si cette aire est assez petite) est appelée luminance de la source au point 0, dans la direction OA. La luminance énergétique L est définie de la même manière mais relativement à l'intensité énergétique. L s'exprime dans ce cas en $W\ cm^{-2}\ sr^{-1}$.

Ce terme de luminance correspond au terme de radiance plus couramment utilisé par les Anglo-Américains, sans aucune différence en ce qui concerne les unités.

II.1.2 - Intensité et luminance spectrales

La plupart des sources émettent un rayonnement assez complexe de longueurs d'onde et de puissances bien définies. Mais la propriété essentielle de ce rayonnement, c'est que les énergies respectives s'ajoutent quel que soit le domaine spectral choisi et la sommation entre deux bornes du spectre conduira à une énergie mesurable non nulle.

L'intensité énergétique spectrale sera alors :

$$I = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\nu} d\nu \quad 4$$

De même que la luminance spectrale :

$$L = \int_{\nu_1}^{\nu_2} L_{\nu} d\nu \quad 5$$

Cette dernière grandeur s'exprime alors en $W \text{ sr}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ par unité de cm^{-1} , avec les nombres d'onde exprimés en cm^{-1} .

II.1.3 - Coefficient d'absorption

L'intensité énergétique est absorbée suivant la loi de BOUGER :

$$dI_{\nu}(l) = -\alpha_{\nu} I_{\nu}(l) dl \quad 6$$

Dans cette équation α_v est appelé coefficient d'extinction ou encore coefficient d'absorption volumique (L^{-1}). I_v est une énergie monochromatique qui traverse l'unité de surface de l'échantillon absorbant, pendant l'unité de temps.

On relie le coefficient α_v à l'intensité intégrée par :

$$S = \int_0^{\infty} \alpha_v dv \quad 7$$

Dans le cas particulier qui nous intéresse ici, où nous souhaitons isoler du coefficient α_v la concentration ρ du milieu, nous utiliserons le coefficient d'absorption par unité de masse k_v en ($L^2 M^{-1}$) tel que :

$$\alpha_v = \rho k_v \quad 8$$

Il correspond alors à cette valeur k_v une nouvelle valeur S' telle que :

$$S' = \frac{S}{\rho} \quad 9$$

II.1.4 - Coefficient d'émission

Supposons qu'un élément de masse dm émette une quantité d'énergie égale dans toutes les directions. L'intensité rayonnée par élément de masse, par unité de temps, pour un angle solide $d\Omega$ et pour un intervalle de nombre d'onde dv est :

$$dI \text{ (émission)} = J_v(T,P) d\Omega dm dv \quad 10$$

La valeur $J_v(T,P)$ de cette expression s'appelle : coefficient d'émission par unité de masse.

$$\frac{dI_v(l)}{d\gamma} = I_v(l) - J_v(l) \quad 13$$

γ , l'élément de profondeur optique étant défini par :

$$\gamma(l_1, l_0) = - \int_{l_0}^{l_1} k_v \rho \, dl \quad 14$$

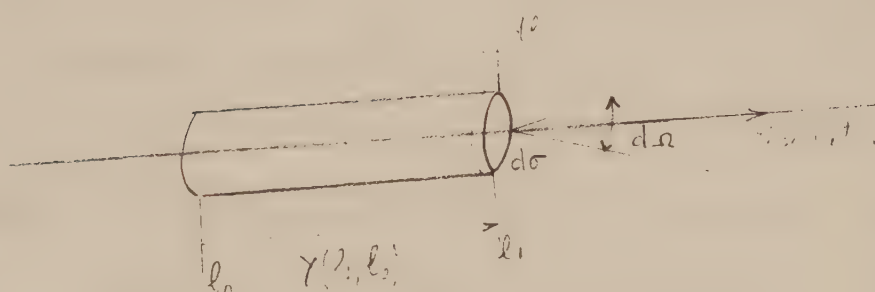


FIGURE 2 : ELÉMENTS D'INTEGRATION

L'intégration de cette équation homogène sans second membre est évidente avec une solution du type : $I_v(l) = A(\gamma) e^{\gamma}$ où A est une constante arbitraire. En multipliant les deux membres de l'égalité (13) par $e^{-\gamma}$, nous obtenons :

$$\frac{dI_v(l)}{d\gamma} e^{-\gamma(l, l_0)} - I_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} = -J_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} \quad 15$$

Le membre de gauche est la dérivée du produit $\{I_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)}\}$ donc :

$$\frac{d}{d\gamma} \{I_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)}\} = -J_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} \quad 16$$

en intégrant à droite et à gauche par élément de trajet optique pour l'émission et élément de longueur pour l'absorption, l variant de l_1 à l_0 :

$$\int_{l_1}^{l_0} I_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} dl = - \int_0^{\gamma(l, l_0)} J_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} d\gamma \quad 17$$

$$I_v(l_0) e^{-\gamma(l_1, l_0)} - I_v(l_1) e^{-\gamma(l_1, l_1)} = - \int_0^{\gamma(l, l_0)} J_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} d\gamma \quad 18$$

on sort de cette expression :

$$I_v(l_1) = I_v(l_0) e^{-\gamma(l_1, l_0)} + \int_0^{\gamma(l, l_0)} J_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} d\gamma \quad 19$$

Lorsque l_1 tend vers l'_{∞} , l'épaisseur optique équation (14) devient infinie et : à l'abscisse l sur la *figure 2*, nous obtenons :

$$I_v(l) = \int_0^{\infty} J_v(l) e^{-\gamma(l, l_0)} d\gamma \quad 20$$

en reportant dans cette expression la valeur de γ , formule (14), on obtient le terme de luminance énergétique, correspondant à la profondeur optique intégrée :

$$L_v(l) = \int_0^{\infty} \{ J_v(l) \exp - \int_0^{\infty} k_v \rho dl' \} dl \quad 21$$

Nous identifions dans cette équation, un terme complémentaire à celui de l'absorption qui est la transmission du milieu :

$$z_v(l) = \exp - \int_0^{\infty} k_v \rho dl \quad 22$$

et un terme directement proportionnel à la brillance du milieu, qui en remplaçant $J(v)$ par sa valeur [équation 10] s'écrit :

$$L_v(l) = \int_0^{\infty} k_v \rho B(v, T) z_v(l) dl \quad 23$$

Pour calculer la luminance énergétique spectrale, ce qui revient à intégrer numériquement cette expression le long du trajet optique (l), pour chaque nombre d'onde du spectre, nous devons connaître chacun des termes k_v , ρ et $B(v,T)$.

- $B(v,T)$ est une fonction connue (équation 12) qu'il est aisé de tabuler

- ρ représente la concentration de chaque constituant, variable en fonction de l'altitude suivant la *figure (I.3)*.

- k_v est le coefficient d'absorption, qui doit être calculé pour chaque constituant et pour chaque nombre d'onde du spectre.

II.3 - METHODE GENERALE DU CALCUL DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION

L'absorption d'énergie, quantifiée par la molécule, s'effectue de part et d'autre du nombre d'onde monochromatique de la transition. Les raies sont élargies par divers mécanismes que nous analyserons et cet élargissement sera représenté par une fonction caractéristique $\mathcal{F}(v-v_0)$, de sorte que le coefficient d'extinction s'écrive :

$$\alpha_v = S \mathcal{F}(v, v_0) \quad 24$$

où S est l'intensité intégrée de la raie telle que nous l'avons définie en (II.1.3) et où la fonction caractéristique est normée à l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(v, v_0) d(v-v_0) = 1. \quad 25$$

En sorte que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{\nu} d(\nu - \nu_0) = S \quad 26$$

Lorsque ces deux grandeurs caractéristiques de l'absorption sont connues, il est possible de calculer le spectre des coefficients d'absorption, en sommant, pour chaque nombre d'onde du calcul la contribution des q raies du spectre à l'absorption. Soit, en exprimant k_{ν} à partir de la relation (8) :

$$K(\nu) = \sum_q k_q(\nu) \quad 27$$

Faute d'une analyse plus approfondie d'un problème théorique important, nous admettrons qu'il est légitime de sommer point à point la contribution à l'absorption des raies, lorsque celles-ci se recouvrent dans le spectre.

La compilation numérique de la relation (27), nécessite un temps de calcul considérable (chaque raie du spectre absorbant entre $-\infty$ et $+\infty$). Afin d'alléger la méthode de calcul numérique, pour la rendre compatible avec l'utilisation d'un ordinateur, une discrimination est faite entre les raies. Un tri permet de ne retenir, dans cette sommation, que les raies ayant une absorption suffisante pour contribuer efficacement à l'absorption totale.

Enfin, lorsque plusieurs constituants gazeux contribuent à l'absorption totale (ce qui est le cas dans la basse stratosphère), le coefficient d'absorption est le résultat de la sommation étendue à tous les constituants.

$$K(\nu)_{H_2O, O_2, \dots} = \sum_{H_2O, O_2, \dots} \sum_q k_q(\nu) \quad 18$$

II.4 - INTENSITE INTEGREE D'UNE RAIE SPECTRALE

C'est en calculant l'absorption due à l'oxygène dans l'atmosphère et dans le domaine des micro-ondes, que VAN VLECK et WEISSKOPF (30) ont obtenu une expression caractéristique du pouvoir absorbant des molécules constituant le milieu. L'intensité de la raie peut être déduite de cette expression. Une méthode plus élégante permettant d'obtenir ce résultat est expliquée par BARCHEWITZ (31). Nous allons l'appliquer dans le domaine des rotations pures.

Une raie correspond à une transition entre deux états d'énergie rotationnelle : $J \rightarrow J'$, respectivement niveau inférieur et niveau supérieur de la transition. L'intensité intégrée de la transition est donnée en fonction des coefficients d'EINSTEIN $B(J \rightarrow J')$, $B(J' \rightarrow J)$ par :

$$S_{J \rightarrow J'} = \frac{h \nu_{JJ'}}{c} g_J \left\{ \frac{N_J}{g_J} - \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \right\} B(J \rightarrow J') \quad 29$$

g_J et $g_{J'}$ sont les poids statistiques des niveaux dégénérés.

$$B(J \rightarrow J') = B(J' \rightarrow J) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \sum_M |\mu_{J,J'}|^2 \mu_0^2 \quad 30$$

$\sum_M |\mu_{J,J'}|^2$ représente le carré de l'élément matriciel du moment dipolaire du système microscopique envisagé, sommé sur toutes les valeurs permises,

compte tenu des règles de sélection. $\sum_M$ signifie que le moment dipolaire est sommé sur les trois composantes repérant l'orientation du moment dipolaire par rapport à trois axes fixes X, Y, Z dans lesquels le champ électromagnétique (cause de la transition) est repéré.

En remplaçant dans (29) le coefficient d'EINSTEIN $B(J \rightarrow J')$ par sa valeur tirée de (30), nous obtenons :

$$S_{(J \rightarrow J')} = \frac{8\pi^3 \mu_o^2 \nu_{JJ'}}{3hc} g_J \left\{ \frac{N_J}{g_J} - \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \right\} \sum_M |\mu_{(J \rightarrow J')}|^2 \quad 31$$

En appliquant la loi de MAXWELL-BOLTZMAN au système envisagé, nous déduisons la population de l'état d'énergie supérieur de la transition en fonction de la population de l'état d'énergie inférieur par :

$$\frac{N_{J'}}{g_{J'}} = \frac{N_J}{g_J} \exp - \frac{(E_{J'} - E_J)}{kT} \quad 32$$

cette expression s'écrit en fonction du nombre d'onde de la transition, exprimé en cm^{-1} :

$$\frac{N_{J'}}{g_{J'}} = \frac{N_J}{g_J} \exp - \left(\frac{h c \nu_{JJ'}}{kT} \right) \quad 33$$

La population du niveau bas de la transition peut être calculée relativement à la population totale de tous les états de rotation par :

$$N_J = N_o g_n g_J \frac{\exp - \left(\frac{E_J h c}{kT} \right)}{\sum_{(J,n)=0}^{\infty} g_n g_J \exp - \left(\frac{E_J h c}{kT} \right)} \quad 34$$

N_0 est la concentration moléculaire, E_J est le niveau d'énergie en cm^{-1} . Le terme du dénominateur est appelé la somme des états (effectuée sur tous les niveaux dégénérés) ou encore fonction de partition rotationnelle Q .

g_n est le facteur de poids statistique relatif au spin nucléaire qui est la source de dégénérescence des niveaux rotationnels des molécules constituées d'atomes, dont le spin est différent de zéro.

Le poids statistique g_J des niveaux de rotation résulte des $(2J + 1)$ orientations que peut prendre le moment angulaire total dans la direction du champ électrique.

$$g_J = (2J + 1) \quad 35$$

En reportant dans l'équation (31) les populations des niveaux ainsi calculées, l'expression de l'intensité intégrée s'écrit :

$$S_{JJ'} = \frac{8\pi^3 \mu_{JJ'}^2 \nu_{JJ'}}{3 h c} g_n \frac{N_0}{Q} \sum_{r, M} |\mu_{JJ'}|^2 e^{-\frac{E_J h c}{kT}} \left\{ 1 - e^{-\frac{h c \nu_{JJ'}}{kT}} \right\} \quad 36$$

L'équation aux dimensions montre que S s'exprime en cm^{-2} dans le système C.G.S. et $K(\nu)$ en cm^{-1} .

II.5 - LARGEUR ET PROFIL DE RAIE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Une raie d'absorption est caractérisée par son intensité intégrée S , sa demi-largeur à demi-hauteur $\Delta\nu$ et son profil $\mathcal{F}(\nu, \Delta\nu)$. Nous avons explicité la valeur de S ; nous allons maintenant étudier les deux autres grandeurs.

11.5.1 - Largeur de raie

La largeur de raie spectrale dépend de plusieurs mécanismes physiques qui agissent simultanément.

Dans le domaine de l'infrarouge lointain, pour les conditions de température et de pression de la basse stratosphère, ces mécanismes sont au nombre de trois :

- a) l'élargissement naturel, conséquence du principe d'incertitude.
- b) l'effet Doppler dû aux vitesses moyennes des molécules.
- c) les collisions moléculaires, fonctions de la température et de la pression.

Nous allons analyser ces effets et discuter en fonction du milieu (la basse stratosphère) leur action et leur prépondérance relative.

a) *Elargissement naturel*

Nous savons que la durée de vie d'un état excité (Δt) n'est pas infinie. L'application du principe d'incertitude de Heisenberg conduit à attribuer à l'énergie d'un état E_J une valeur inversement proportionnelle à sa durée de vie Δt_J .

$$\Delta E_J = \frac{h}{2\pi \Delta t_J} \quad 37$$

Il s'ensuit que la fréquence $\nu_{JJ'}$, d'une transition issue de la différence entre deux niveaux d'énergie n'est plus rigoureusement monochromatique, elle présente une certaine largeur dite : largeur naturelle.

$$\Delta \nu_n = \frac{\Delta E_{JJ'}}{h} = \frac{1}{2\pi \Delta t_{JJ'}} \quad 38$$

Les indices J et J' représentent les deux états d'énergie de la transition considérée. Une application numérique simple avec $\Delta t_{JJ'} = 10^4$ s montre que : $\Delta \nu_n = 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

b) Effet Doppler

Dans les hautes couches de l'atmosphère, les pressions sont faibles et l'intervalle de temps entre deux collisions successives croît de manière significative. L'influence de ces collisions peut être négligée pour ce qui concerne l'élargissement des raies. Par contre, l'effet Doppler revêt une grande importance.

L'effet Doppler introduit un élargissement, conformément à la distribution de la vitesse radiale v des molécules par rapport à la direction d'observation, ce qui introduit un déplacement des nombres d'onde :

$$\nu = \nu_0 \left\{ 1 - \frac{v}{c} \right\} \quad 39$$

formule dans laquelle ν_0 est le nombre d'onde de la transition non perturbée par l'effet Doppler.

L'introduction d'une distribution Maxwellienne des vitesses v , ainsi qu'une température T (milieu en E.T.L.) conduit à l'expression de la demi-largeur à demi-intensité des raies $\Delta \nu_D$ tel que :

$$\Delta \nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \log_2 2}$$

$m = M_0/A$ où A est le nombre d'Avogadro et M_0 la masse moléculaire du constituant gazeux.

L'application numérique permet de simplifier cette expression et nous l'utiliserons sous la forme :

$$\Delta v_D = 3,58 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} v_0 \quad 41$$

c) Contribution des chocs moléculaires

Dans la basse stratosphère, pour les altitudes inférieures à 30 km, la pression est suffisamment élevée pour que l'on puisse en première approximation appliquer la théorie de l'impact introduite par LORENTZ (32) qui a déduit de ce modèle une demi-largeur de raie à demi-intensité :

$$\Delta v_L = \frac{1}{4\pi\tau c} \quad 42$$

où τ est le temps moyen entre les collisions.

$$\frac{1}{\tau} = \pi r^2 N_2 \bar{v} \quad 43$$

r est la somme effective des rayons des particules collisionnelles N_2 le nombre de molécules de gaz perturbateur par cm^3 . [Nous considérons que le nombre des molécules du gaz perturbateur (soit O_2) est plus élevé que le nombre des molécules du gaz fondamental (soit H_2O)]. En accord avec la théorie cinétique des gaz, nous pouvons écrire, pour l'unité de volume :

$$N_2 = P/kT \quad 44$$

La vitesse moyenne des molécules collisionnelles est alors :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad 45$$

où k est la constante de Boltzmann et M la masse réduite.

En portant ces grandeurs dans l'équation (42), nous obtenons :

$$\Delta v_L = \sqrt{\frac{1}{4\pi k T M}} r^2 P \quad 46$$

formule qui s'écrit en terme de température et de pression, sous la forme :

$$\Delta v_L = \Delta v_0 \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad 47$$

Il apparaît donc, en première approximation, que la demi-largeur de raie varie comme l'inverse de la racine carrée de la température.

Cette formule a été appliquée par divers auteurs tout particulièrement par BENEDICT et KAPLAN (33) dans le cas du mélange H_2O-N_2 , N_2 étant le gaz perturbateur. En mesurant l'absorption, ces auteurs ont montré que la formule (47) devait être modifiée, par un coefficient multiplicatif variant 0,9. Ils ont aussi montré, à partir de leurs résultats de mesure, que la variation de Δv en fonction de la température, ne suivait pas obligatoirement une loi en inverse de la racine carrée, mais qu'un coefficient m tel que $0,4 < m < 0,8$ devait être appliqué, ce coefficient devant être mesuré pour chaque type de gaz fondamental constituant le milieu. Nous avons donc appliqué la formule :

$$\Delta v (P, T) = 0,9 \Delta v (P_0, T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-m} \frac{P}{P_0} \quad 48$$

et obtenu les valeurs de m pour chaque constituant du milieu, grâce aux mesures effectuées par de nombreux auteurs.

- Comparaison entre les demi-largeurs de raies

Si nous prenons, comme référence, les demi-largeurs des raies H_2O (absorbant principal de la basse stratosphère), la valeur $\Delta\nu_L$ est peu différente de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour $P=1$ atmosphère, $T=300^\circ \text{ K}$.

$\Delta\nu_n = 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu_D$ à 80 cm^{-1} vaut environ 10^{-4} cm^{-1} . Nous constatons que nous pouvons négliger $\Delta\nu_n$ qui est indépendante de la température et de la pression. Par contre, $\Delta\nu_L$ varie en fonction de la pression et de la température, alors que $\Delta\nu_D$ est surtout fonction de la température et de la longueur d'onde.

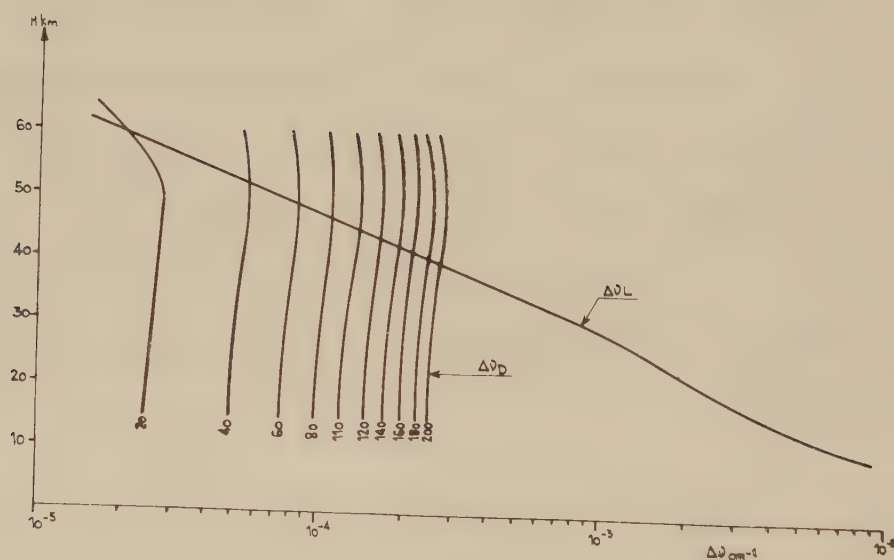


FIGURE 3 : DEMI-LARGEUR DE RAIE EN FONCTION DE L'ALTITUDE

Pour avoir une idée claire en ce qui concerne Δv_L et Δv_D dans la basse stratosphère et dans l'infrarouge lointain, nous avons appliqué les formules (41 et 47) puis représenté l'évolution de ces grandeurs en fonction de l'altitude (*figure 3*). Nous voyons sur cette figure que Δv_L est peu différent de Δv_D lorsque $\nu = 200 \text{ cm}^{-1}$ et $H = 40 \text{ km}$. Aux faibles nombres d'onde $\nu \neq 60 \text{ cm}^{-1}$, cette égalité est vérifiée entre Δv_L et Δv_D pour des altitudes plus élevées $H \neq 60 \text{ km}$. Ce résultat fait apparaître que, dans l'infrarouge lointain et aux faibles altitudes (10-20 km), la demi-largeur de raie résultant de la théorie des collisions est prépondérante.

11.5.2 - Corps de raie dans l'infrarouge lointain

Plusieurs auteurs ont travaillé sur ce problème auquel restent attachés les noms de LORENTZ (34), DEBYE (35), puis ceux de VAN-VLECK et WEISSKOPF (30).

A notre avis, ce problème se présente pour nous sous deux aspects que nous allons traiter séparément. Nous ferons tout d'abord une analyse du corps de raie en fonction de l'échelle des nombres d'onde relatifs à l'infrarouge lointain puis, ayant retenu un corps de raie adapté à notre gamme spectrale, nous le discuterons en fonction des pressions et des températures qui sont celles de la basse stratosphère.

- *Collisions fortes* : Aux pressions suffisamment élevées, où la théorie de l'impact proposé par LORENTZ (34) s'applique, le corps de raie appelé "LORENTZ SIMPLE" est donné par la formule :

$$F_{(\nu, \Delta \nu)} = \frac{\Delta \nu}{\pi \{ (\nu - \nu_0)^2 + (\Delta \nu)^2 \}} \quad 49$$

Δv est la demi-largeur de raie à la pression et à la température correspondant au calcul

v_0 est le nombre d'onde au centre de la raie

v est le nombre d'onde courant.

- *Collisions faibles* : Dans ce cas, la théorie de l'impact (collisions fortes et bien séparées) ne s'applique plus. Le temps moyen entre les collisions est une fonction de la vitesse des molécules au moment de l'impact. En considérant une probabilité égale dans la distribution des vitesses et des temps, avant et après l'impact, le calcul conduit au corps de raie de LORENTZ COMPLET :

$$F(v, \Delta v) = \frac{1}{\pi} \frac{v}{v_0} \left\{ \frac{\Delta v}{(v-v_0)^2 + (\Delta v)^2} - \frac{\Delta v}{(v+v_0)^2 + (\Delta v)^2} \right\} \quad 50$$

Ce profil est utilisé dans le domaine millimétrique (BIGNELL et autres (36)). VAN-VLECK et WEISSKOPF (30) ont utilisé ce modèle et repris ces calculs, en considérant que le temps moyen entre les collisions suivait une loi de distribution de Boltzmann, donc, que la cohérence de phase entre le moment dipolaire de la molécule et du champ induit, était conservée après le choc. Cette analyse conduit à un corps de raie notablement différent.

$$f^*(v, \Delta v) = \frac{v^2}{\pi v_0^2} \left\{ \frac{\Delta v}{(v-v_0)^2 + \Delta v^2} + \frac{\Delta v}{(v+v_0)^2 + (\Delta v)^2} \right\} \quad 51$$

Cette formule apparaît comme particulièrement adaptée au domaine sub-millimétrique. Un profil différent applicable dans un domaine spectral s'étendant de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain a été proposé par ZHEVAKIN et NAUMOV (37)

$$\mathcal{F}(\nu, \Delta\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{4\nu^2 \Delta\nu}{\{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + 4\nu^2 (\Delta\nu)^2\}}$$

52

- Comparaison des profils de raies

Lorsque ν est très voisin de ν_0 les quatre profils testés pour une même raie (centré ici à $\nu_0 \approx 60 \text{ cm}^{-1}$) donnent des résultats comparables comme le montre la figure 4.

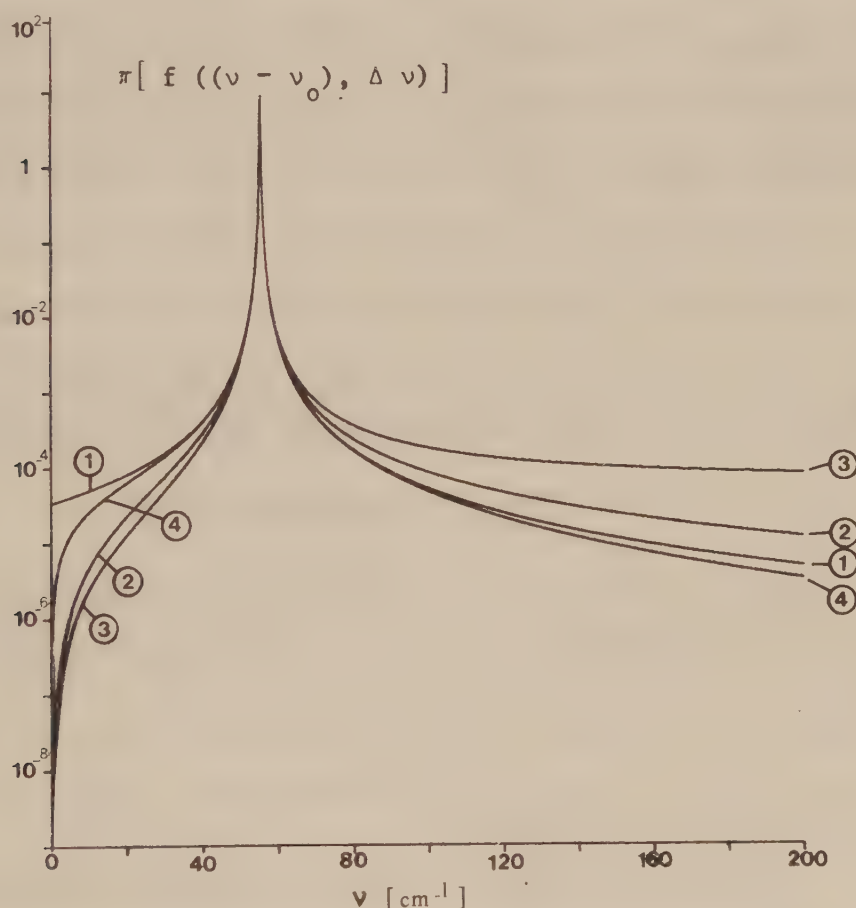


FIGURE 4 : CORPS DE RAIE : LORENTZ SIMPLE (1), LORENTZ COMPLET (2), VAN-VLECK-WEISSKOPF (3), ZHEVAKIN ET NAUMOV (4).

En effectuant l'approximation $\nu \approx \nu_0$ dans les formules 49 à 52, nous constatons que $\mathcal{P}(\nu, \Delta\nu)$ est alors peu différent de $1/\pi\Delta\nu$, du fait que dans les termes supplémentaires des formules 50 et 51, nous sommes dans le cas où $\nu_0 \gg \Delta\nu$.

BURCH (38) a effectué des calculs et des mesures comparatives entre ces profils de raies dans le cas de H_2O et dans le domaine sub-millimétrique. Il a constaté que les quatre corps de raie donnent des résultats différents quand ν est inférieur à 30 cm^{-1} de ν_0 .

BIGNELL (36) a montré (en accord avec les travaux de BURCH) que cet écart résultait de la contribution des autres gaz présents qui constituent le milieu analysé. Cette contribution des gaz autres que le constituant fondamental ici, H_2O , a été discutée par WINTERS et autres (39). C'est ainsi que BURCH (pour adapter les valeurs calculées aux grandeurs mesurées), a été contraint d'ajouter, au coefficient d'absorption calculé par la formule (49), un terme complémentaire intervenant dans les régions du spectre que nous avons appelées les ailes de raies.

Nous ne ferons pas une correction de ce type, car nous manquons de mesures précises concernant la basse stratosphère et l'infrarouge lointain.

- *Choix d'un profil de raies*

Aucun profil de raie ne donne de résultats satisfaisants dans le domaine infrarouge dans lequel nous effectuons les calculs.

Les profils de LORENTZ SIMPLE et ZHEVAKIN et NAUMOV donnent une absorption trop forte lorsque $\nu > 20 \text{ cm}^{-1}$, tandis que ceux de VAN VLECK et WEISSKOPF d'une part, LORENTZ COMPLET d'autre part, minimisent l'absorption dans la

même région spectrale. Pour les nombres d'onde $\gamma > 20 \text{ cm}^{-1}$, l'absorption mesurée est supérieure à celle prédite par tous les profils proposés dans les régions du spectre où l'action des ailes des raies est prépondérante.

A la suite de cette discussion et pour conclure, nous constatons qu'entre 20 et 200 cm^{-1} le corps de raie de LORENTZ SIMPLE donne des résultats équivalents aux autres corps de raie et que, même dans les zones appelées "ailes de raies", l'écart observé par BURCH entre les calculs et les mesures conduit plutôt à une correction du corps de raie de LORENTZ SIMPLE, qu'au choix d'un autre modèle. De plus, le corps de raie de LORENTZ SIMPLE nécessite un temps de calcul machine trois fois plus court que le corps de raie de VAN-VLECK et WEISSKOPF. Nous l'avons donc adopté dans nos calculs.

II.6 - ACTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION SUR LE CORPS DE RAIE

II.6.1 - Action de la température

La température modifie la valeur de $\Delta\nu_L$ (demi-largeur à demi-hauteur des raies). Comme nous l'avons vu, ce paramètre varie à l'inverse de la racine carrée de la température. Mais la température varie peu dans la basse stratosphère où nous effectuons nos calculs (10°C environ). L'influence de ce paramètre sur les spectres sera donc faible.

II.6.2 - Action de la pression

Dans la basse stratosphère, la pression diminue de façon exponentielle lorsque l'altitude croît ; or, la pression commande les mécanismes responsables de l'élargissement des raies spectrales ; il en résulte que la forme des raies dépend étroitement de ce paramètre.

Pour un gaz homogène, nous avons vu qu'aux pressions élevées : $P > 0,01$ atmosphère , la largeur des raies ne dépendait que des collisions entre les molécules du milieu gazeux. La théorie de l'impact qui illustre ce modèle d'interaction conduit au profil de LORENTZ que nous réécrivons :

$$\mathcal{F}_L(\nu, \Delta\nu_L) = \frac{\Delta\nu_L}{\pi\{(\nu-\nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2\}} \quad 53$$

En nous reportant à la *figure (II.3)*, nous constatons que $\Delta\nu_L$ peut être considérée comme purement Lorentztienne jusqu'aux altitudes voisines de 30 km, ce qui justifie l'utilisation de ce profil de raie dans nos calculs. Aux altitudes supérieures à 60 km, nous constatons, sur cette même figure, que l'effet Doppler est prépondérant et ce profil s'écrit :

$$\mathcal{F}(\nu, \Delta\nu_D) = \frac{1}{\Delta\nu_D \pi^{1/2}} e^{-X} \quad 54$$

avec

$$X = \frac{(\nu-\nu_0)^2}{(\Delta\nu_D)^2} \text{Log } 2$$

Entre 30 et 60 km, le problème du choix d'un corps de raie se complique singulièrement, car les deux effets que nous venons d'analyser ne peuvent plus être distingués. Nous devons donc considérer l'action simultanée de ces deux effets.

Considérons une raie unique centrée en ν_0 , recherchons l'absorption en ν' (nombre d'onde voisin de ν_0). Les chocs moléculaires d'un groupe de molécules créent une absorption en ν' , qui, si l'on connaît $\Delta\nu_0$ peut être calculée directement à l'aide de la formule 48. Mais en ν' l'absorption résulte aussi de l'effet Doppler.

Toutes les molécules dont la vitesse est comprise entre $\nu + \frac{d\nu}{2}$ et $\nu - \frac{d\nu}{2}$ absorbent de l'énergie par effet Doppler dans l'intervalle :

$$\nu' - \frac{d\nu'}{2} \quad \text{et} \quad \nu' + \frac{d\nu'}{2}$$

Le coefficient d'absorption en ν' résultant de l'action simultanée de ces deux effets est proportionnel à :

$$d\mathcal{F}(\nu')_{LD} = \mathcal{F}_D(\nu') \mathcal{F}_L(\nu_0 - \nu') d\nu' \quad 55$$

En faisant varier ν' de $-\infty$ à $+\infty$ et en intégrant, nous obtenons le corps de raie :

$$\mathcal{F}_{LD}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_D(\nu') \mathcal{F}_L(\nu_0 - \nu') d\nu' \quad 56$$

Ce résultat apparaît sous la forme d'un produit de convolution du profil Doppler par le profil Lorentz. En remplaçant dans cette équation les profils par leurs valeurs (équations 48 et 49), nous obtenons le corps de raie de VOIGT (40)

$$\mathcal{F}_V(v) = \frac{1}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\text{Log } 2}{\pi}} Y \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-U^2}}{Y^2 + (X-U)^2} dU \quad 57$$

avec

$$Y = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} \text{Log } 2$$

X est donné dans (54)

Cette expression peut prendre une forme numérique plus simple en remplaçant Δv_D par son expression tirée de l'expression 40.

$$\mathcal{F}_V(v) = \frac{\Delta v_L}{\frac{v_o^2}{c^2} \frac{k A}{2} \frac{T}{T_o}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-U^2}}{Y^2 + (X-U)^2} dU \quad 58$$

numériquement :

$$\mathcal{F}_V(v) = 6,098 \cdot 10^{13} \frac{\Delta v_L}{v_o^2} \frac{M_o}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-U^2}}{Y^2 + (X-U)^2} dU \quad 59$$

Les calculs se compliquent donc singulièrement lorsque nous voulons analyser un spectre avec le corps de raie de VOIGT, car le calcul du coefficient d'absorption se présente sous la forme d'une intégrale, alors que, dans l'expression du corps de raie de LORENTZ, le calcul se limitait à des opérations mathématiques simples : produit, division. Cela augmente donc considérablement le temps de calcul. De nombreux auteurs ont tenté de simplifier le calcul de cette expression, par des méthodes différentes avec des hypothèses adaptées à leur gamme spectrale. Il n'existe pas de méthode générale adaptée au problème ; aussi, l'extension de nos calculs aux altitudes supérieures à 30 km ne pourra être envisagée que dans le cas où nous pourrions effectuer l'intégration numérique de l'équation (54) avec des temps de calcul machine limités.

CHAPITRE III

Des molécules aussi distinctes que celles que nous allons analyser nécessitent un classement selon la nature propre de leurs transitions dans le domaine rotationnel. Ce sera l'objet du premier paragraphe de ce chapitre.

Ce classement étant fait, nous nous intéresserons tout d'abord aux molécules H_2O et O_3 (toupies asymétriques légères). Après une analyse théorique, le calcul des transitions sera appliqué à O_3 . Nous analyserons ensuite les transitions moléculaires de O_2 , puis nous appliquerons la théorie au calcul des transitions de cette molécule dans le domaine infrarouge lointain.

Enfin, le cas particulier et encore mal connu de NO sera analysé en détail, puis le calcul des niveaux d'énergie et des éléments matriciels des moments dipolaires de cette molécule sera effectué.

Nous étudierons deux classes de transitions :

- a) les transitions rotationnelles pures (molécules H_2O , O_3).
- b) les transitions électroniques du domaine rotationnel (molécules NO , O_2).

III.1 - STRUCTURE ET SYMETRIE DES MOLECULES H_2O ET O_3

Une molécule est caractérisée par ses moments d'inertie I_a , I_b , I_c repérés suivant les axes principaux de la molécule notés a, b, c. Les propriétés de symétrie permettent d'effectuer un classement des molécules suivant leur moment d'inertie, comme cela est indiqué sur la *table 1*.

MOMENT D'INERTIE	TYPE	MOLECULES
$I_a = 0 ; I_b = I_c \neq 0$	linéaire	CO_2 , N_2O , O_2 , N_2 , CO
$I_a \neq 0 ; I_b = I_c \neq 0$	toupie symétrique	pas commun dans les gaz atmosphériques
$I_a = I_b = I_c$	toupie sphérique	CH_4
$I_a \neq I_b \neq I_c$	toupie asymétrique	H_2O , O_3

TABLE 1 : CLASSEMENT DES MOLÉCULES EN FONCTION DE LEUR MOMENT D'INERTIE

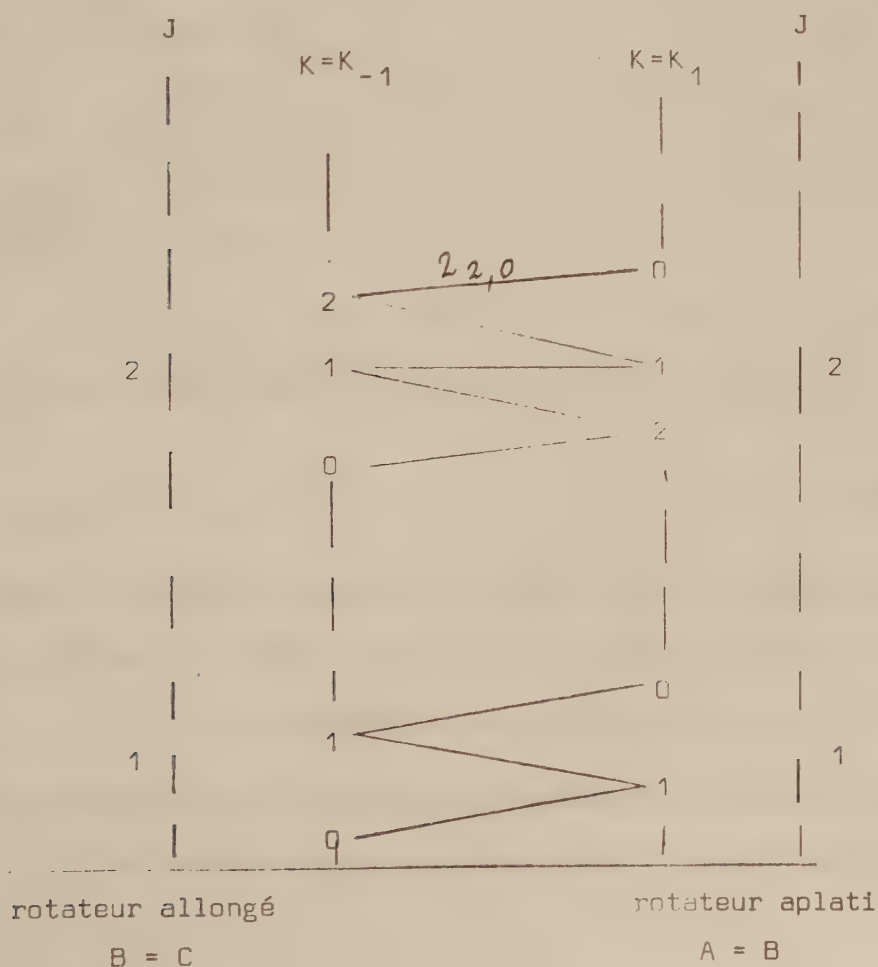
Dans le cas des toupies symétriques, deux cas sont à considérer :

- l'un est caractéristique d'un rotateur allongé $I_b = I_c$ et $B = C$;

- l'autre celui d'un rotateur aplati $I_a' = I_b$ donc $B = A$.

La spécification des niveaux d'énergie dépend alors de deux nombres quantiques J et K avec $K = 0, 1, 2 \dots J$, chaque niveau étant $2(2J + 1)$ fois dégénéré.

Dans le cas plus complexe des toupies asymétriques telles que H_2O et O_3 , cette spécification des niveaux d'énergie dépend de trois nombres quantiques J, K_{-1} , où K_{-1} et K_1 sont les deux nombres quantiques limites du rotateur allongé et aplati. Ainsi, pour $J = 1, 2$, nous avons la représentation :



- Symétrie de la molécule H_2O

Cette molécule appartient au groupe C_{2v} qui se décompose en quatre éléments de symétrie :

- Une rotation C_2 autour de l'axe z qui échange H_1 et H_2 .
- Une réflexion sur le plan xz et une réflexion sur le plan xy que l'on note respectivement σ_v et σ_v' , voir *Figure 1(a)*.
- Enfin l'opération identité E consécutive à l'ensemble de ces opérations et pour laquelle la molécule retrouve sa condition initiale.

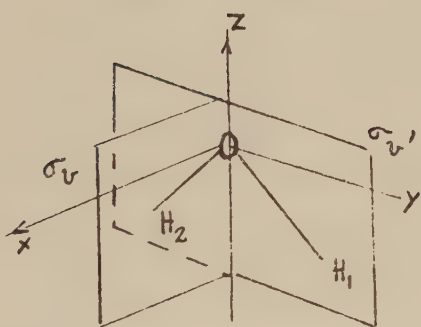


FIGURE 1(a) : H_2O

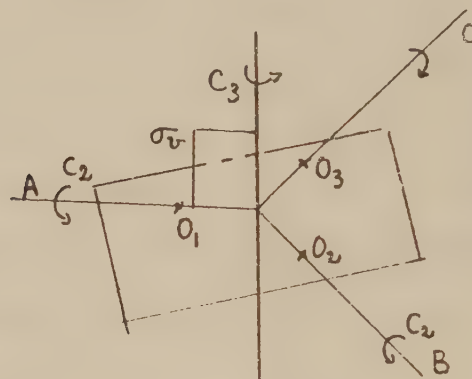


FIGURE 1(b) : O_3

- Symétrie de O_3

La molécule d'ozone apparaît sous la forme d'un triangle quasiment équilatéral dont les angles sont $\widehat{AB} \approx 116^\circ$; $\widehat{BC} \approx 116^\circ$ et $\widehat{AC} \approx 127^\circ$, ce qui entraîne une faible asymétrie de cette molécule.

Les éléments de symétrie du groupe D_{3h} auquel la molécule appartient sont représentés *figure 1(b)* et consistent en :

- Une rotation C_3 et trois rotations C_2 .
- Un plan perpendiculaire à l'axe C_3 et noté σ_h .
- Trois plans de réflexion (nous n'en avons représenté qu'un seul pour ne pas compliquer la figure), qui sont perpendiculaires à σ_h .
- L'opération identité E.

III.2 - STRUCTURE MOLECULAIRE DE NO ET DE O₂

Ce sont des molécules diatomiques qui présentent chacune un cas particulier dans le classement des transitions électroniques effectuées par HUND (41). HUND a distingué quatre types importants de couplage entre les vecteurs moments angulaires, à partir desquels, différents types d'interactions prédominent.

Ces cas sont notés a , b , c , d . Ils représentent des situations limites. Des cas, dont la représentation est intermédiaire par rapport à ces descriptions, peuvent exister.

O₂ et NO sont classés dans les cas intermédiaires compris entre les cas a et b décrits par HUND. (*voir Annexe I*)

- *Transition de NO*

La molécule d'oxyde nitrique est une molécule diatomique stable dont l'état de base est caractérisé par un moment angulaire orbital $\Lambda = 1$, donc un état π . Le nombre d'électrons impair (15) donne à la molécule un moment de spin résultant S égal à 1/2. La projection du moment angulaire de spin sur l'axe moléculaire est notée Σ (ici $\Sigma = \pm 1/2$) ; elle peut

prendre $(2S + 1)$ valeurs. Il en résulte que la composante du moment angulaire total suivant l'axe moléculaire ($\Omega \hat{K}$) est la somme :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|.$$

La dégénérescence due au spin est levée et un niveau caractérisé par Λ se décompose en $(2S + 1)$ niveaux caractérisés par Ω . La notation est alors $^2\pi$; à cette lettre on ajoute en indice à gauche la valeur du sous-niveau considéré $\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$; ce niveau est repéré par J qui prend successivement les valeurs $J = \Omega, \Omega + 1 \dots \Omega + n$.

- Transition de O_2

L'état de base de l'oxygène est un état Σ . Les 16 électrons confèrent à la molécule un moment de spin égal à 1. La multiplicité des états est de trois, la notation est donc $^3\Sigma$. Les deux atomes ont le même nombre d'électrons. La fonction d'onde électronique ne change pas de signe, lors d'une réflexion autour du centre de symétrie. Les termes multiplets sont donc pairs et notés g . Par contre, la symétrie par rapport à un plan passant à travers les nucléons change le signe de la fonction d'onde ; l'état de base est alors noté Σ^- . La notation totale en terme de symétrie est celle des états $^3\Sigma_g^-$.

III.3 - ANALYSE THEORIQUE DES MOLECULES ASYMETRIQUES (ROTATION)

Les travaux théoriques les plus importants concernant ce sujet ont été réunis et exposés par KING, HAINER, CROSS (42).

SCHWENDEMAN (43) a proposé une méthode originale permettant de simplifier les expressions théoriques en vue de leur traitement numérique par un ordinateur.

MAILLARD (44) a fait une analyse numérique du problème. Dès 1952, BENEDICT a calculé les nombres d'onde et les intensités des nombreuses raies de H_2O .

A la suite de l'étude faite par KING HAINER et CROSS, GORA (45) a analysé l'ozone (O_3) qui est une molécule faiblement asymétrique. Pour ce cas particulier des faibles asymétries, LIDE (46) et POLO (47) ont proposé des méthodes d'approximation permettant d'alléger les calculs. Nous avons, P. RABACHE et B. REBOURS (48), repris et étendu les calculs effectués par GORA. Ces calculs seront détaillés dans le cadre d'une application de la théorie que nous allons exposer.

III.3.1 - Niveaux d'énergie des toupies asymétriques légères

Pour définir, à un instant donné, la position d'une molécule considérée comme un rotateur rigide, nous supposerons que celle-ci est repérée dans un trièdre o, x, y, z en rotation par rapport à un trièdre fixe de référence noté O, X, Y, Z . Puisque les vibrations de la molécule ne sont pas envisagées dans notre cas (rotation), on simplifiera la représentation en faisant coïncider l'origine des deux trièdres. Le trièdre mobile est alors repéré par les angles φ, θ, χ par rapport au trièdre de référence.

Dans le cas du rotateur symétrique, la résolution de l'équation de Schrödinger

$$H_r \psi = E \psi \quad 1$$

(où H_r est l'opérateur de rotation, ψ la fonction d'onde associée et E la valeur propre de cet opérateur) conduit à une solution explicite des niveaux d'énergie.

Dans le cas du rotateur asymétrique, l'équation 1 ne conduit pas à l'expression des niveaux d'énergie par une formule simple, on ne peut obtenir qu'une valeur approchée de ceux-ci. Nous verrons que, dans ce cas, le problème peut être résolu en utilisant des notations matricielles.

- Paramètres d'asymétrie

L'identification des axes propres à la molécule notés a, b, c avec les axes du trièdre mobile x, y, z est arbitraire. Le choix de l'orientation de l'axe z permet d'effectuer un premier classement. En effet, trois orientations sont directes avec le sens de rotation de la molécule (notées r) et trois sont inverses (notées l), ce qui conduit à la table 2.

	r			l		
	I	II	III	I	II	III
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

TABLE 2 : ORIENTATIONS DES AXES MOLECULAIRES a, b, c avec les axes x, y, z

Un second choix (type I, II ou III) résulte de l'asymétrie propre à la molécule, donc de cas particuliers.

Cette asymétrie de la molécule est mesurée par des constantes A, B, C qui sont liées aux moments d'inertie de la molécule I_a , I_b , I_c (avec $I_a \leq I_b \leq I_c$) par :

$$A = \frac{h^2}{2I_a} \quad ; \quad B = \frac{h^2}{2I_b} \quad ; \quad C = \frac{h^2}{2I_c} \quad 2$$

L'utilisation de la table 2 s'effectue comme il suit : supposons le cas d'une molécule aplatie de très faible asymétrie ; I_b est peu différent de I_a , donc B de A, et l'identification évidente sera $z = c$, type III. Cette identification a pour conséquence de simplifier considérablement les calculs. A partir de ces définitions, nous pouvons écrire l'énergie du rotateur asymétrique où $I_a \neq I_b \neq I_c$ comme cela est indiqué dans Molecular-Vib-Rotors p. 18 (49), soit :

$$E(A,B,C) = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} = \frac{A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2}{h^2} \quad 3$$

P_a , P_b , P_c sont des opérateurs matriciels qui représentent, dans l'identification choisie, la projection du moment angulaire total sur les axes du trièdre mobile : P_x , P_y , P_z .

Dans le cas général des toupies asymétriques, il est d'usage courant d'introduire le paramètre d'asymétrie de RAY.

$$k = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad 4$$

avec :

$$-1 \leq k \leq 1$$

En reportant l'expression 4 dans l'équation 3, il vient :

$$E(A,B,C) = \frac{1}{h^2} \left\{ \left(\frac{A+C}{2} \right) P^2 + \left(\frac{A-C}{2} \right) (P_a^2 - P_b^2 + k P_c^2) \right\} \quad 5$$

où

$$P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2$$

Le calcul des valeurs propres de P^2 conduit au résultat bien connu du rotateur rigide.

$$P^2 = J(J+1)h^2 \quad \text{où } J \text{ est le nombre quantique principal} \quad 6$$

Il résulte de ceci que l'énergie d'une molécule asymétrique peut s'écrire :

$$E(A,B,C) = \frac{1}{h^2} \left\{ \left(\frac{A+C}{2} \right) J(J+1) + \left(\frac{A-C}{2} \right) E(k) \right\} \quad 7$$

expression dans laquelle $E(k)$ est une matrice non diagonale qui dépend du coefficient d'asymétrie k .

Les éléments non nuls de $E(k)$ sont donnés par les formules suivantes :

$$\langle J, K, M | E(k) | J, K, M \rangle = F \{ J(J+1) + (G-F)K^2 \} \quad 8$$

$$\langle J, K, M | E(k) | J, K+2, M \rangle = H \{ f(J, K+1) \}^{1/2} \quad 9$$

avec

$$f(J, n) = f(J, -n) = \frac{1}{4} \{ J(J+1) - n(n+1) \} \{ J(J+1) - n(n-1) \}$$

où n est un entier.

Les éléments F , G , H intervenant dans ces formules dépendent du type d'identification choisi entre a, b, c et x, y, z. Ils sont donnés par :

	I^r	I^ℓ	II^r	II^ℓ	III^r	III^ℓ
F	$\frac{1}{2} (k-1)$	$\frac{1}{2} (k-1)$	0	0	$\frac{1}{2} (k+1)$	$\frac{1}{2} (k+1)$
G	1	1	k	k	-1	-1
H	$-\frac{1}{2} (k+1)$	$\frac{1}{2} (k-1)$	1	-1	$\frac{1}{2} (k-1)$	$-\frac{1}{2} (k-1)$

TABLE 3 : COEFFICIENTS F , G , H

Nous avons dit précédemment que les types I et III étaient caractéristiques de toupies allongées et aplaties. Pour ces deux types, l'énergie d'une molécule symétrique doit être directement obtenue par l'équation 7, $E(k)$ doit être diagonale.

Soit l'exemple suivant : une molécule symétrique aplatie telle que $I_a = I_b$, $B = A$, $k = 1$, identification de z avec c : type III^ℓ . Alors, $H = 0$, $G = -1$, $F = 1$ (table 3).

Les éléments matriciels de $E(k)$ sont donnés par l'équation 8, soit :

$$\langle J, K, M | E(k) | J, K, M \rangle = J(J+1) - 2K^2 \quad 10$$

Ce résultat vérifie la proposition, puisqu'il correspond à celui que l'on obtient par d'autres méthodes.

Dans le cas intermédiaire [celui des molécules asymétriques telles que H_2O (voisin du type II) , O_3 (voisin du type I)] , $E(k)$ n'est jamais diagonale. On ne peut obtenir qu'une valeur approchée des niveaux d'énergie. Le calcul complet consiste alors à rechercher un changement de base approprié permettant de rendre diagonale la matrice $E(k)$. Cette étude a été faite par WANG (50) dans le cas très général des représentations non diagonales et appliquée par KING HAINER et CROSS (42) au cas des toupies asymétriques légères. Ces auteurs montrent que si l'on applique à $E(k)$ le changement de base proposé par WANG et noté $X'X$, $E(k)$ peut être décomposée en quatre sous-matrices diagonalisables soit :

$$X' |E(k)| X = E^+ + E^- + O^+ + O^- \quad 11$$

Ces matrices sont construites à l'aide des équations 8 et 9 et de la table 3 pour les coefficients F , G et H . Ceci n'est pas étonnant car le changement de base proposé par WANG est unitaire, à un facteur de normalisation près. Il ne fait que modifier l'ordre des vecteurs.

Les sous-matrices $E^\pm$ et $O^\pm$ sont :

$$E^+ = \begin{vmatrix} F J(J+1) & & 1 & & 0 \\ & \boxed{\begin{matrix} 4(G-F) + F J(J+1) & & 1 \\ H^2 f(J,3) & & 16(G-F) + F J(J+1) \end{matrix}} & & \\ 2 H^2 f(J,1) & & & & \\ & & & & \\ 0 & & & & \end{vmatrix} \quad 12$$

$E^- = E^+$, après avoir éliminé la première ligne et la première colonne de cette matrice.

$$0^+ = \begin{vmatrix} (G-F)+F\{J(J+1)\pm H[f(J,0)]\} & 1 & 0 \\ H^2 f(J,2) & 9(G-F)+F J(J+1) & 1 \\ 0 & H^2 f(J,4) & 25(G-F)+F J(J+1) \end{vmatrix} \quad 13$$

0^+ se distingue de 0^- par le signe $\pm$ de l'élément matriciel de première ligne, première colonne.

Pour opérer le classement de ces matrices en fonction du type de représentation (quelconque à priori) qui dépend de la parité des nombres K_{-1} et K_1 pour chaque niveau d'énergie, nous utiliserons la notation ee ; eo ; oo ; oe , où e est mis pour even (pair) et o pour odd (impair).

$E^{\pm}$ correspond alors aux valeurs paires de K_{-1}

$0^{\pm}$ correspond alors aux valeurs impaires de K_{-1}

Les quatre sous-matrices $E(k)$ notées $E^{\pm}$ et $0^{\pm}$ combinées avec les types de représentation de la table 2 donnent 24 sous-matrices différentes. Une classification résultant des symétries, effectuée à partir des cas extrêmes (type aplati ou allongé), donc, de la parité des nombres K_{-1} et K_1 , permet d'affecter une matrice à chacun des niveaux caractérisés par $J_{K_{-1} K_1}$. Cette classification est portée sur la table 4.

Le type de matrice $E(k)$ étant identifié, un programme d'analyse numérique permet d'effectuer la diagonalisation de $E(k)$. Le résultat est ensuite porté dans l'équation 7 ce qui permet d'explicitier les niveaux d'énergie.

	I ^r				II ^r				III ^r			
	J pair K ₋₁ K ₁		J impair K ₋₁ K ₁		J pair K ₋₁ K ₁		J impair K ₋₁ K ₁		J pair K ₋₁ K ₁		J impair K ₋₁ K ₁	
E ⁺	e	e	e	o	e	e	o	o	e	e	o	e
E ⁻	e	o	e	e	o	o	e	e	o	e	e	e
O ⁺	o	e	o	o	e	o	o	e	o	o	e	o
O ⁻	o	o	o	e	o	e	e	o	e	o	o	o
	I ^l				II ^l				III ^l			
	J pair K ₋₁ K ₁		J impair K ₋₁ K ₁		J pair K ₋₁ K ₁		J impair K ₋₁ K ₁		J pair K ₋₁ K ₁		J impair K ₋₁ K ₁	
E ⁺	e	e	e	o	e	e	o	o	e	e	o	e
E ⁻	e	o	e	e	o	o	e	e	o	e	e	e
O ⁺	o	o	o	e	o	e	e	o	e	o	o	o
O ⁻	o	e	o	o	e	o	o	e	o	o	e	o

TABLE 4 : IDENTIFICATION DES MATRICES E[±] , O[±]

III.3.2 - Distorsions centrifuges

Nous venons de considérer la molécule comme un ensemble rigide, ce qui n'est qu'une approximation. Dans son mouvement de rotation, la molécule se déforme il est donc nécessaire d'introduire dans la détermination des niveaux d'énergie des termes correctifs.

KIVELSON et WILSON (51) ont proposé une théorie faisant apparaître la distorsion centrifuge comme une perturbation au premier ordre, du rotateur rigide, sous la forme :

$$H = H_r + \frac{1}{4} \sum_{gg'} P_g^2 P_{g'}^2, \tau_{gg,g'g'} \quad 14$$

Dans cette formule, H_r est l'hamiltonien de rotation de la molécule rigide, P_g^2 et $P_{g'}^2$, sont les termes de distorsion des carrés des moments angulaires et $\tau_{gg,g'g'}$, sont les constantes de distorsion.

Dans le cas des molécules faiblement asymétriques, DANTI et LORD (52) ont montré que les termes de distorsion pouvaient être simplement exprimés en termes d'énergie, comme :

$$E(J, K_{-1}) = E_0 - D_J J^2(J+1)^2 + D_{J,K_{-1}} J(J+1) K_{-1}^2 + D_K K_{-1}^4 \quad 15$$

E_0 étant l'énergie de la molécule rigide et les grandeurs D_J , $D_{J,K_{-1}}$, D_K des constantes mesurant la distorsion.

III.3.3 - Règles de sélection

Dans le cas des rotations pures, le moment dipolaire permanent de la molécule (μ_0) conserve une grandeur constante mais change d'orientation.

En toute généralité, les composantes (μ_F) du moment dipolaire sur le repère O, X, Y, Z s'expriment en fonction des composantes (μ_g) sur x, y, z et des cosinus directeurs $\phi_{F,g}$ [que font les axes du trièdre fixe et du trièdre mobile] par :

$$\mu_F = \sum_g \phi_{F,g} \mu_g \quad 16$$

Les règles de sélection rotationnelles s'obtiennent en recherchant les conditions qui existent entre les nombres quantiques J, K, M liés à l'état initial de la transition et les nombres quantiques J', K', M' liés à l'état final de la transition, de sorte que les éléments matriciels notés $\langle J, K, M | \phi_{F,g} | J', K', M' \rangle$ soient différents de zéro.

Dans le cas des toupies asymétriques, les règles de sélection relatives aux nombres quantiques J et M sont les mêmes que pour une toupie symétrique. Seul le nombre K_{-1} est caractéristique de l'asymétrie du rotateur. Ces règles de sélection sont alors données par BARCHEWITZ (31) :

- Pour une orientation de μ_F suivant l'axe moléculaire principal c :

$$\Delta J = 0 \pm 1, \quad \Delta M = 0 \quad 17$$

- Pour une orientation de μ_F suivant les axes a ou b :

$$\Delta J = 0 \mp 1, \quad \Delta M = 1 \quad 18$$

Les règles de sélection relatives à K_{-1} et K_1 peuvent être obtenues à partir de considérations sur la parité de la fonction d'onde, lors d'une rotation de π autour de l'axe moléculaire principal.

Lorsque la fonction d'onde $\psi(J, K_{-1}, K_1)$ est symétrique elle est notée (+), lorsqu'elle est anti-symétrique elle est notée (-). L'ensemble des règles de symétrie pour le groupe considéré est alors donné par la *table 5*.

	$\psi(J, K_{-1}, K_1)$ pour une rotation de π autour de l'axe		
K_{-1} , K_1	a	b	c
e e	+	+	+
e o	+	-	-
o o	-	+	-
o e	-	-	+

TABLE 5 : PARITE DE ψ EN FONCTION DE K_{-1} ET K_1 POUR LES TROIS ORIENTATIONS a, b, c .

La projection du moment dipolaire sur les axes du trièdre de référence peuvent être calculées par la formule :

$$\mu_F = \int \psi_{J, K_{-1}, K_1}^* \mu_0 \cos(F, g) \psi_{J', K'_{-1}, K'_1} d\tau \quad 19$$

Dans cette formule, (F, g) est l'angle observé entre g (soit a, b, ou c) et F (qui est l'un des axes X, Y, Z).

μ_F peut donc changer de signe au cours de la rotation de π autour de l'axe moléculaire principal. Comme nous l'avons vu précédemment, ψ peut être notée (+) ou (-). Les règles de sélection sont alors établies en considérant que μ_F doit rester invariant au cours de la rotation. Ainsi, si $\cos(F, g)$ change de signe au cours de la rotation $\psi_{J, K_{-1}, K_1}^* \psi_{J', K'_{-1}, K'_1}$ doit changer de signe pour conserver le caractère +1 à la représentation dans le groupe de symétrie considéré. Ceci conduit à la construction de la table 6.

Pour exploiter ces règles de sélection , supposons une orientation du moment dipolaire parallèle à l'axe b. Si K_{-1} et K_1 sont pairs, en nous reportant à la table 5, nous constatons que la fonction d'onde

est symétrique. Pour conserver ce caractère de la fonction d'onde au cours de la rotation, la transition doit nécessairement s'effectuer avec un niveau dont K_{-1} , K_1 sont respectivement 0 0 comme l'indique la *table 6*.

Axe parallèle au moment dipolaire	Transitions permises			
	K_{-1}	K_1	K_{-1}	K_1
a	e	e	←→	e
	o	o	←→	e
b	e	e	←→	o
	e	o	←→	e
c	e	e	←→	o
	o	o	←→	e

TABLE 6 : RÈGLES DE SELECTION (REPÉRÉES PAR LES FLÈCHES)

III.3.4 - Application au calcul des niveaux d'énergie de O_3

L'ozone est une molécule légère qui possède deux axes de symétrie croisés autour de I_D , l'identification entre les axes est donc du type z=b. Cette molécule étant caractérisée par une faible asymétrie ($k = - 0,968012$), nous nous référons au groupe I^r .

Les règles de sélection sur J et K_{-1} sont alors :

$$\Delta J = - 1 \quad , \quad 0,1 \quad \text{et} \quad \Delta K = 1, 0,1$$

En nous reportant à la *table 6*, pour une orientation du moment dipolaire permanent parallèle à l'axe b, les règles de sélection pour K_{-1} et K_1 , complémentaires des précédentes, sont :

$$\begin{array}{ccccccc} J_{K_{-1}} & , & K_1 & \longleftrightarrow & J_{K'_{-1}} & , & K'_1 \\ e & & e & \longleftrightarrow & o & & o \\ e & & o & \longleftrightarrow & o & & e \end{array}$$

La spécification sur K n'intéresse que le niveau défini par K_{-1} puisque la molécule est très voisine d'une toupie de type allongé (GORA (45)). Les niveaux d'énergie pourront donc s'écrire $E(J_{K-1})$ et les transitions $(\Delta J)_{\Delta K-1}$. Ces transitions seront de type $Q_R ; Q_P ; R_R ; R_P$, notations usuelles, telles que à $\Delta J = -1, 0, 1$ correspondent respectivement P, Q, R .

Ceci étant précisé, nous sommes en mesure d'étudier le type de matrice $E(k)$ affecté à chacun des niveaux.

Pour cet exercice, nous nous limiterons aux niveaux $J = 1$ et 2 avec les diverses valeurs permises de K_{-1}, K_1 . En nous reportant à la *table 4* et suivant la parité de ces nombres, nous identifions :

	J_{K-1}, K_1	Type de sous-matrice $E(k)$	Ordre
J IMPAIR	$1 \quad 1, 0$	O^-	1
	$1 \quad 1, 1$	O^+	1
	$1 \quad 0, 1$	E^+	1
J PAIR	$2 \quad 2, 0$	$E^+ \quad .$	2
	$2 \quad 2, 1$	E^-	2
	$2 \quad 1, 1$	O^-	2

A titre d'exemple, calculons $E(k)$ pour les niveaux : $2 \quad 2, 0$, $2 \quad 2, 1$ et $2 \quad 1, 1$. Aux niveaux $2 \quad 2, 0$ et $2 \quad 0, 2$ correspondent une matrice E^+ . Cette matrice, à partir des équations 12 et 13, s'écrit :

$$\begin{vmatrix} F I - \lambda & 1 \\ 2 H^2 f(J,1) & \{[4(G-F) + F I] - \lambda\} \end{vmatrix} \quad 20$$

Cette matrice admet pour valeurs propres λ_1 et λ_2 qui valent respectivement :

$$E(k) \text{ de } 2_{2,0} = 2 \{k + (k^2 + 3)^{\frac{1}{2}}\} \quad 21$$

$$E(k) \text{ de } 2_{0,2} = 2 \{k - (k^2 + 3)^{\frac{1}{2}}\} \quad 22$$

Aux niveaux $2_{2,1}$ et $2_{1,2}$ correspond une matrice E^- qui est équivalente à E^+ après suppression de la première ligne et de la première colonne. Soit les valeurs propres :

$$[4 (G-F) \pm F I] - \lambda = 0 \quad 23$$

$$E(k) \text{ de } 2_{2,1} = k + 3 \quad 24$$

$$E(k) \text{ de } 2_{1,2} = k - 3 \quad 25$$

Au niveau $2_{1,1}$ il correspond une matrice 0^- qui se construit comme il suit :

$$\begin{vmatrix} [(G-F) + F I - H(f(J,0))^{\frac{1}{2}}] - \lambda & 1 \\ H^2 f(J,2) & , [9(G-F) + F I] - \lambda \end{vmatrix} \quad 26$$

dont la valeur propre (calculée après le remplacement de G, H, F et $I = J(J+1)$ par leurs valeurs données par la *table 3*) est :

$$E(k) \text{ (pour } 2_{1,1}) = 4k \quad 27$$

Le paramètre d'asymétrie k étant connu, il est possible d'exprimer la valeur $E(k)$. Cette valeur reportée dans l'équation (7) permet aisément de calculer l'énergie des niveaux de la molécule rigide. Et, en appliquant la formule 15, on obtient les niveaux d'énergie faiblement perturbés par les termes de distorsion centrifuge.

Nous avons appliqué ce calcul en faisant varier J de 0 à 40, ce qui nous a permis d'étendre jusqu'à 200 cm^{-1} les résultats publiés par GORA entre 10 et 80 cm^{-1} .

III.4 - ELEMENTS MATRICIELS DES COSINUS DIRECTEURS DES MOLECULES ASYMETRIQUES

Dans le système d'axes fixes O, X, Y, Z le moment dipolaire permanent admet trois composantes (μ_F) où $F = X, Y, Z$. L'intensité des transitions permises est proportionnelle au carré du moment dipolaire permanent et au carré des éléments matriciels des cosinus directeurs que nous écrirons :

$$\sum_{F, M, M'} | \langle J, K, M | \phi_{F,g} | J', K', M' \rangle |^2 \quad 28$$

$\phi_{F,g}$ sont les cosinus directeurs qui, comme nous l'avons dit, repèrent dans le système d'axes fixes, le repère mobile.

Dans le cas particulier du rotateur symétrique les éléments matriciels des cosinus directeurs sont réductibles à une forme simple donnée par la *table 8*.

$J' =$	$J + 1 \quad (\Delta J = -1)$	$J \quad (\Delta J = 0)$	$J - 1 \quad (\Delta J = +1)$
$(J \Phi_{Ax} J')$	$(J + 1)^{-1} [(2J + 1)(2J + 3)]^{-1/2}$	$[J(J + 1)]^{-1}$	$J^{-1} [(2J - 1)(2J + 1)]^{-1/2}$
$(J, M \Phi_{Za} J', M) \quad (\Delta M = 0)$	$-[(J + 1)^2 - M^2]^{1/2}$	M	$[J^2 - M^2]^{1/2}$
$(J, M \Phi_{Xa} J', M \pm 1) =$ $\mp i(J, M \Phi_{Ya} J', M \pm 1) (\Delta M = \mp 1)$	$\mp \frac{1}{2} [(J \pm M + 2)(J \pm M + 1)]^{1/2}$	$\frac{1}{2} [(J \pm M + 1)(J \mp M)]^{1/2}$	$\pm \frac{1}{2} [(J \mp M)(J \mp M - 1)]^{1/2}$
$(J, K \Phi_{Ax} J', K) \quad (\Delta K = 0)$	$[(J + 1)^2 - K^2]^{1/2}$	K	$-[J^2 - K^2]^{1/2}$
$(J, K \Phi_{Ax} J', K \mp 1) =$ $\pm i(J, K \Phi_{Ay} J', K \pm 1) (\Delta K' = \mp 1)$	$\mp \frac{1}{2} [(J \pm K + 2)(J \pm K + 1)]^{1/2}$	$\frac{1}{2} [(J \pm K + 1)(J \mp K)]^{1/2}$	$\pm \frac{1}{2} [(J \mp K)(J \mp K - 1)]^{1/2}$

TABLE 7 : ELÉMENTS MATRICIELS DES COSINUS DIRECTEURS
DES TOUPIES SYMÉTRIQUES

Dans le cas du rotateur asymétrique, l'asymétrie conduit à des formes plus complexes de ces éléments comme nous allons le montrer.

Pour calculer ces éléments matriciels KING, HAINER et CROSS (42) ont utilisé les transformations qui rendent diagonale la matrice énergie. Ces auteurs ont montré qu'en utilisant le changement de base proposé par WANG (50), les matrices des cosinus directeurs s'écrivent :

$$\phi_{F,g}^S = X^{-1} | \phi_{F,g} | X \quad 29$$

On obtient ainsi un ensemble de sous-matrices qui sont diagonalisées par les matrices de passage notées T, telles que :

$$\Lambda = T_J^{-1} \begin{vmatrix} E^{\pm} \\ 0^{\pm} \end{vmatrix} T_J, \quad 30$$

Les éléments matriciels des cosinus directeurs du rotateur asymétrique sont obtenus par l'opération complète :

$$\phi_{F,g}^A = T_J^{-1} |\phi_{F,g}^S| T_{J'} = T_J^{-1} X^{-1} |\phi_{F,g}| X T_{J'} \quad 31$$

Cette opération se simplifie en remarquant que seuls les éléments matriciels, caractérisant l'asymétrie du rotateur, ne sont pas diagonaux. En absence de champ extérieur au trièdre de référence, les composantes du moment dipolaire suivant les axes 0, x, y, z ont la même grandeur. Il s'ensuit que l'équation 28 peut être décomposée suivant un axe privilégié (choisissons l'axe z=b), le résultat de cette décomposition suivant l'ensemble des axes étant multiplié par 3.

$$3 \{ | \langle J | \phi_{F,g} | J' \rangle |^2 \sum_{MM'} | \langle J, M | \phi_{F,g} | J', M' \rangle |^2 | \langle J, \tau | \phi_{F,g}^A | J', \tau' \rangle |^2 \} \quad 32$$

Dans cette expression, les seuls éléments transformés sont $\langle J, \tau \longrightarrow J', \tau' \rangle$ avec : $\tau = K_{-1} - K_1$.

En effet, avec la proposition précédente (absence de champ extérieur), les matrices de transformation X et T sont diagonales pour tous les éléments matriciels autres que ceux que nous venons de citer. On dit qu'ils sont invariants par cette transformation et ils peuvent être calculés à partir de la *table 8*, ce qui conduit aux valeurs suivantes pour ces éléments :

$$3 | \langle J | \phi_{F,g} | J' \rangle |^2 \sum_{MM'} | \langle J, M | \phi_{F,g} | J', M' \rangle |^2 =$$

$$\text{branche Q : } J' = J \longrightarrow \frac{2J+1}{4J(J+1)} \quad 33$$

$$\text{branche R : } J' = J+1 \longrightarrow \frac{1}{4J(J+1)} \quad 34$$

$$\text{branche P : } J' = J-1 \longrightarrow \frac{1}{4J} \quad 35$$

Dans le cas des molécules asymétriques, le calcul des éléments matriciels des cosinus directeurs se limite donc au calcul des éléments matriciels :

$$\langle J, \tau | \phi_{F,g}^A | J', \tau' \rangle \quad 36$$

où $\phi_{F,g}^A$ sont des éléments matriciels diagonaux obtenus par :

$$|\phi_{F,g}^A| = \langle T_J^{-1} | \phi_{F,g}^S | T_J \rangle \quad 37$$

Dans cette expression, T_J et T_J , sont les matrices de passage à la forme diagonale de l'énergie des niveaux hauts et bas des transitions permises. Ces matrices ont été obtenues lors de la diagonalisation de chacun des niveaux d'énergie. $\phi_{F,g}^S$ sont les cosinus directeurs de la toupie symétrique décomposés en blocs diagonaux par la transformation de WANG (équation 29).

- Application à O_3

Le calcul des éléments matriciels des cosinus directeurs se limite donc à l'application de l'équation 37.

Dans cette formule, les matrices de passage T_J T_J , sont connues (elles ont été établies lors du calcul des niveaux d'énergie). Il reste donc à identifier pour chaque transition les matrices notées $\phi_{F,g}^S$.

Dans le cas général des toupies asymétriques SCHWENDEMAN (43) a proposé une méthode d'identification entre les niveaux d'énergie repérés par leurs matrices notées $E^\pm$, $O^\pm$, et le type de matrices $\phi_{F,g}^S$. Cette identification étant faite, nous avons calculé les éléments $|\langle J, \tau | \phi_{F,g}^A | J', \tau' \rangle|^2$ à l'aide de la formule 37 pour les branches P et Q.

Nous avons vérifié que nos valeurs calculées étaient compatibles avec celles obtenues par une interpolation linéaire sur la table de WACKER et PRATTO (44).

Les résultats de ces calculs apparaîtront dans les spectres du chapitre IV sous la forme des grandeurs des 1850 raies de O_3 .

III.5 - TRANSITIONS DE O_2

La molécule d'oxygène n'est pas polarisée électriquement, son moment dipolaire est nul, elle ne peut donc pas absorber d'énergie. Cependant, cette molécule est paramagnétique, c'est-à-dire qu'elle a un moment magnétique non nul (voisin de 2 magnétons de Bohr). Cette caractéristique lui permet d'absorber de l'énergie électromagnétique. Ceci a été montré par VAN-VLECK (53) qui a étudié le spectre d'absorption de O_2 .

L'énergie considérée dans ce cas résulte du couplage spin-orbite. Une analyse effectuée dans ce sens montre que différents types de couplages peuvent exister entre le moment angulaire orbital (L), le spin des électrons (S) et l'axe internucléaire. Ces divers types de couplages ont été classés par HUND (41) et nous avons retenu de cette analyse que deux cas importants peuvent rendre compte des couplages en ce qui concerne la plupart des molécules diatomiques (*voir annexe I*). Ces cas sont : le cas a où les vecteurs L et S sont fortement couplés à l'axe internucléaire et le cas b où le vecteur S n'est plus couplé à cet axe mais au moment angulaire orbital N . Pour ces cas de couplages, les règles de sélection sont bien connues. Par exemple, pour le cas b :

$$\Delta J = 0 \pm 1 ; \Delta K = 0$$

41

Ces règles de sélection interdisent les transitions qui pourraient générer des nombres d'onde dans l'infrarouge lointain. Mais, comme à toute règle il y a des exceptions, TINKHAM et STRANDBERG (54) ont montré que K n'était pas un bon nombre quantique et que la molécule O_2 était caractérisée par un couplage compris entre les cas a et b, qui sont considérés ici comme des cas limites.

Après l'analyse de ce cas particulier, ces auteurs ont montré que des transitions pouvaient être observées dans l'infrarouge lointain suivant les règles de sélection :

$$\Delta J = 0, +1, -1 \quad \text{et} \quad \Delta K = 2 \quad 42$$

III.5.1 - Niveaux d'énergie de 0_2

Les niveaux d'énergie ont été calculés par TINKHAM et STRANDBERG à partir de l'équation :

$$\{H - (E - E_0)\} \psi = 0 \quad 43$$

où E_0 est l'énergie du fondamental et H l'hamiltonien de perturbation pour le cas intermédiaire.

$$H = \begin{vmatrix} w & y & z \\ y & x & y \\ z & y & w \end{vmatrix} \quad 44$$

Les éléments matriciels étant :

$$w = B_V J(J+1) - \epsilon^2 \left\{ \left(8B - \frac{8}{3} \lambda_1 \right) J(J+1) + 4B J^2 (J+1)^2 \right\} \quad 45$$

$$x = -2(\lambda_V + \mu) + B_V (J^2 + J + 2) - \epsilon^2 \left\{ 4B (J^2 + J + 2)^2 + 16B J(J+1) + \dots \right. \\ \left. 16 \frac{\lambda_1}{3} (J^2 + J + 2) + \frac{4 \lambda_1^2}{3 B} \right\} \quad 46$$

$$y = \left\{ J \left(\frac{J+1}{2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \left\{ \mu - 2 B_V + \epsilon^2 \left(16B (J^2 + J + 1) + 8 \frac{\lambda_1}{3} \right) \right\} \quad 47$$

$$z = - \epsilon^2 8B J(J+1) \quad 48$$

où λ et μ sont des constantes mesurant l'énergie du couplage entre les vecteurs S et K ; B_V et B sont des constantes de rotation pure ; ϵ est une constante de distorsion.

Nous avons adopté dans nos calculs les valeurs mesurées par TINKHAM et STRANDBERG (54), elles sont données ici en Mc.

$$E = 0,92384 \cdot 10^{-3} ; B_V = 43 \ 102,9 ; \lambda_V = 59 \ 248 ; \lambda_1 = 16 \ 896 ; \mu = 252,67$$

La transformation de WANG permet de diagonaliser la matrice énergie, ce qui conduit aux valeurs propres :

$$E - E_0 = w-z \text{ et } \frac{1}{2} (w+x+z) \pm \left\{ \left(\frac{w-x+z}{2} \right)^2 + 2 y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad 49$$

On peut donc expliciter directement les nombres d'onde en termes de différences d'énergies et il vient, en portant les équations (45 à 48) dans (49).

$$\begin{aligned} E(J=K) - E_0 &= (w-z) \\ &= (B_V + 8\epsilon^2 \frac{\lambda_1}{3}) K(K+1) - 4B\epsilon^2 K^2(K+1)^2 \end{aligned} \quad 50$$

$$\begin{aligned} E(J=K) - E(J=K-1) &= \frac{1}{2} (w+x+z) - \left\{ \left(\frac{w-x+z}{2} \right)^2 + 2 y^2 \right\} = \\ \lambda_V + \frac{\mu}{2} + B_V(2K-1) + 4\epsilon^2 \{ B(-4K^3+6K^2-6K+2) + \left(\frac{\lambda_1}{3} \right) (3K^2+K+4+\frac{\lambda_1}{2B}) \dots \} \\ - \left\{ \sum_{n=0}^3 A_n K^n (K-1)^n \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad 51$$

$$\begin{aligned} E(J=K) - E(J=K+1) &= \frac{1}{2} (w+x+z) + \left\{ \left(\frac{w-x+z}{2} \right)^2 + 2 y^2 \right\} = \\ \lambda_V + \frac{\mu}{2} - B_V(2K+3) + 4\epsilon^2 \{ B(4K^3+18K^2+30K+18 + \left(\frac{\lambda_1}{3} \right) (3K^2+5K+6+\frac{\lambda_1}{2B}) \} \\ + \left\{ \sum_{n=0}^3 A_n (K+1)^n (K+2)^n \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad 52$$

Avec :

$$A_0 = \{ (\lambda_v + \frac{\mu}{2} - B_v) + \epsilon^2 (8B + 16 \frac{\lambda_1}{3} + 2 \frac{\lambda_1}{3B}) \}^2 \quad 53$$

$$A_1 = \{ (\mu + 2B_v + \epsilon^2 (16B + 8 \frac{\lambda_1}{3}))^2 + \epsilon^2 (16B + 8 \lambda_1) \} \dots\dots\dots \quad 54$$

$$\{ \lambda_v + \frac{\mu}{2} - B_v + \epsilon^2 (8B + 16 \frac{\lambda_1}{3} + 2 \frac{\lambda_1^2}{3B}) \}$$

$$A_2 = \epsilon^2 \{ 32B \left[(\mu - 2B_v) + \epsilon^2 (16B + 2 \frac{\lambda_1}{2}) \right] + \epsilon^2 (8B + 4\lambda_1)^2 \} \quad 55$$

$$A_3 = \epsilon^4 \quad 256 \quad B^2 \quad 56$$

Nous venons d'expliciter les équations correspondant aux nombres d'onde des transitions issues de l'équation séculaire (44).

A partir de ces relations, nous pouvons calculer ν_0 , ν_{-K} , ν_{+K} ,
comme :

$$E_{(J=K)} - E_0 = \nu_0 \quad 57$$

$$E_{(J=K)} - E_{(J=K-1)} = \nu_{-K} \quad 58$$

$$E_{(J=K)} - E_{(J=K+1)} = \nu_{+K} \quad 59$$

En appliquant les règles de sélection, si nous prenons pour exemple $K=1$, les transitions observables dans l'infrarouge lointain se décomposent en :

$$\nu \begin{bmatrix} \Delta J=1 \\ \Delta K=2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \end{bmatrix} - E \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

$$\nu \begin{bmatrix} \Delta J=0 \\ \Delta K=2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \end{bmatrix} - E \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

$$\nu \begin{bmatrix} \Delta J=1 \\ \Delta K=2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E \begin{bmatrix} 3 \\ 3 \end{bmatrix} - E \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Le nombre quantique K permet d'identifier les transitions en écrivant :

$$v_{J,J+1} ; J=K$$

$$v_{J,J} ; J=K+1$$

60

$$v_{J,J+1} ; J=K+1$$

$$K = 1, 3, 5, 7 \dots\dots\dots$$

Ces transitions peuvent être aisément calculées à partir des différences d'énergies (équations 57, 58 et 59) en écrivant :

$$v_{J,J+1} ; (J=K) = v_{(K,K+2)} - v_{-(K+2)} \quad 61$$

$$v_{J,J} ; (J=K+1) = v_{(K,K+2)} - v_{-(K+2)} + v_{+K} \quad 62$$

$$v_{J,J+1} ; (J=K+1) = v_{(K,K+2)} + v_{+K} \quad 63$$

dans ces relations, v_{+K} est donné par l'équation 59, v_{-K} par l'équation 58, on obtient $v_{-(K+2)}$ par augmentation de l'indice K et :

$$v_{(K,K+2)} = E_{(J=K+2)} - E_{(J=K)} \quad 64$$

Appliquons avec $K=1$, la relation 61, pour calculer (à titre d'exemple) $v_{1,2}$ en termes de différence d'énergie. A partir de la relation 61, nous obtenons :

$$v_{(1,2)} = v_{(1,3)} - v_{-(3)} \quad 65$$

$v_{(1,3)}$ se calcule à l'aide de 64

$$v_{(1,3)} = E_{3,3} - E_{1,1}$$

et v_{-3} à l'aide de l'équation 58.

$$v_{-(3)} = E_{3,3} - E_{2,3}$$

En reportant ces valeurs dans 65, nous obtenons :

$$v_{(1,2)} = E_{2,3} - E_{1,1}$$

En procédant ainsi, nous avons calculé, à partir des équations 61, 62 et 63, les transitions de O_2 avec les valeurs suivantes de $v_{K,K+2}$;

$v_{-(K+2)}$ et v_{+K} :

$$v_{(K,K+2)} = \left\{ \left(B_V + 8\epsilon^2 \frac{\lambda_1}{3} \right) (K+2)(K+3) - 4B\epsilon^2 (K+2)^2 (K+3)^2 \right\} - \left(B_V + 8\epsilon^2 \frac{\lambda_1}{3} \right) K(K+1) - 4B\epsilon^2 K^2 (K+1)^2 \quad 66$$

$$v_{-(K+2)} = \lambda_V + \frac{H}{2} + B_V (2K+3) + 4\epsilon^2 \{ B [-4(K+2)^3 + 6(K+2)^2 - 6(K+2) + 2] + \frac{\lambda_1}{3} (3(K+2)^2 + K + 6 + \frac{\lambda_1}{6B}) \} - \left\{ \sum_{n=0}^3 A_n (K+2)^n (K+1)^n \right\}^{1/2}$$

$$v_{+(K)} = \text{(équation 52)}$$

Nous avons fait varier K dans ces équations entre 1 et 49, ce qui a conduit aux nombres d'onde qui figurent dans la *table (IV-2)*.

III.5.2 - Eléments matriciels du moment magnétique de O_2

Pour calculer ces éléments dans le cas de l'oxygène, TINKHAM et STRANDBERG ont montré que le cas intermédiaire compris entre les cas a et b de HUND s'apparentait à celui d'une toupie asymétrique. Ces auteurs ont donc appliqué la méthode proposée par KING HAINER et CROSS pour résoudre

le problème posé. Ils ont établi les éléments matriciels des cosinus directeurs à partir des règles de commutation entre opérateurs (notés $\phi_{F,g}$). Puis, en choisissant une orientation du champ (axe z), ils ont calculé les éléments matriciels (S_z) dans la représentation donnée par le cas a de HUND.

$$\phi_{F,g}^S = \sum_g \phi_{F,g} S_g \quad 68$$

Ces éléments sont ensuite transformés dans la base qui diagonalise les états d'énergie des transitions permises à l'aide des matrices de transformation notées T.

$$\phi_{F,g}^A = \langle T_J^{-1} | \phi_{F,g}^S | T_{J'} \rangle \quad 69$$

En appliquant les règles de sélection relatives à O_2 (paragraphe III-5) les éléments matriciels de transitions permises sont, d'après TINKHAM et STRANDBERG (54) :

$$J=K+1, \Delta J=0, \Delta K=2 \rightarrow \langle J-1, J, M | S_z | J+1, J, M \rangle \quad 70$$

$$J=K, \Delta J=1, \Delta K=2 \rightarrow \langle J-1, J-1, M | S_z | J+1, J, M \rangle \quad 71$$

$$J=K+1, \Delta J=1, \Delta K=2 \rightarrow \langle J-2, J-1, M | S_z | J, J, M \rangle \quad 72$$

Pour obtenir l'élément matriciel total d'une transition ($J \rightarrow J'$), il faut sommer les carrés de chacun de ces éléments sur les M états dégénérés et multiplier par trois, pour inclure les trois directions spatiales.

$$\sum_M |\mu_{JJ}|^2 = 3 \sum_M \langle K_{J,J,J,M} | S_z | K_{J,J,J,M} \rangle \quad 73$$

En utilisant les équations 60 données par TINKHAM et STRANDBERG (54), nous obtenons :

$$J=K+1, \quad \Delta J=0, \quad \Delta K=2$$

$$\sum_M |\mu_{JJ}|^2 = 3 \sum_M \left\{ 2M \left\{ \frac{a_J c_J}{J(J+1)} + \frac{c_J^2 - a_J^2}{\{J(J+1)\}^{1/2}} \right\}^2 \right\} \quad 74$$

$$J=K, \quad \Delta J=1, \quad \Delta K=2$$

$$\sum_M |\mu_{JJ}|^2 = 3 \sum_M \left\{ \frac{2(J^2-1)(J^2-M^2)}{J(4J^2-1)} \left\{ \frac{c_J}{J^{1/2}} - \frac{a_J}{\{J-1\}^{1/2}} \right\}^2 \right\} \quad 75$$

$$J=K+1, \quad \Delta J=1, \quad \Delta K=2$$

$$\sum_M |\mu_{JJ}|^2 = 3 \sum_M \left\{ \frac{2(J^2-1)(J^2-M^2)}{J(4J^2-1)} \left\{ \frac{a_{J-1}}{J^{1/2}} - \frac{c_{J-1}}{\{J-1\}^{1/2}} \right\}^2 \right\} \quad 76$$

M variant dans ces formules de -J à +J.

Les termes a_J , c_J (éléments des matrices de transformation) sont calculés par les formules suivantes :

$$a_J = (2+\gamma^2)^{-1/2}$$

$$c_J = 2^{-1/2} \gamma a_J$$

$$\text{avec} \quad \gamma = [(E-E_0 + w - z)X^{-1}]_{J=K+1}$$

Nous avons calculé ces éléments pour J variant de 0 à 40, puis nous avons appliqué les équations 74, 75, 76 afin de calculer les éléments matriciels pour les transitions permises. Le résultat de ces calculs apparaîtra sous la forme d'un coefficient S'_q dans la *table IV-2*.

III.6 - TRANSITIONS DE NO

Le dédoublement de spin affectant les deux états impliqués dans la transition confère au spectre de NO une complexité que ne présente pas celui d'une transition entre états singuliers.

Dans une bande $^2\pi \rightarrow ^2\pi$, il existe quatre sous-bandes dont deux sont intenses, ce sont les sous-bandes principales $^2\pi_{1/2} \rightarrow ^2\pi_{1/2}$ et $^2\pi_{3/2} \rightarrow ^2\pi_{3/2}$.

Deux sous-bandes, appelées satellites, sont d'intensité trop faible pour être observées dans l'infrarouge lointain. Ce sont les transitions $^2\pi_{1/2} \rightarrow ^2\pi_{3/2}$ et $^2\pi_{3/2} \rightarrow ^2\pi_{1/2}$.

Chacune de ces sous-bandes se divise à son tour en branches notées : P, Q, R, que l'on identifie respectivement à $\Delta J = -1, 0, +1$.

III.6.1 - Niveaux d'énergie

La théorie des perturbations, appliquée au calcul des termes doublets caractéristiques de NO, conduit à l'équation séculaire du 2ème ordre (KOVÁCS (55)) :

$$\begin{vmatrix} \Omega_{(\Lambda-\frac{1}{2})} \\ \Omega_{(\Lambda+\frac{1}{2})} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_1^0 - E & H_{12}^0 \\ H_{21}^0 & E_2^0 - E \end{vmatrix} \quad 77$$

Les éléments matriciels de cette équation sont établis à partir du cas a de HUND sous la forme d'une approximation en introduisant l'interaction entre les termes multiplets de même état électronique :

$$H_{m,n}^P.$$

Ces éléments matriciels, en termes de nombres quantiques, s'écrivent :

$$H_{12}^0 = H_{21}^0 = B \sqrt{(J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2} \quad 78$$

J est le nombre quantique principal de rotation.

B est la constante de rotation pure.

Dans le domaine rotationnel, l'énergie d'interaction spin orbite du cas intermédiaire, étudié ici, apparaît dans les termes :

$$E_1^0 = -\frac{1}{2} A \Lambda + B (J(J+1)^2 - \Lambda(\Lambda-1)) \quad 79$$

$$E_2^0 = +\frac{1}{2} A \Lambda + B (J(J+1)^2 - \Lambda(\Lambda-1)) \quad 80$$

A est la constante qui mesure l'intensité du couplage spin-orbite.

Le rapport entre cette constante et B s'écrit : $\gamma = A/B$

La solution de cette équation est donnée par :

$$\left. \begin{array}{l} E_{1/2} \\ E_{3/2} \end{array} \right\} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \pm \sqrt{\frac{E_2^0 - E_1^0}{2} + (H_{12}^0)^2} \quad 81$$

En reportant dans cette équation (81) les valeurs de E_1 , E_2 et de H (équations 78, 79, 80), on établit la solution connue sous le nom des équations de HILL et VAN-VLECK.

$$E_{(1/2)}^0 = B\left\{ \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{\Lambda^2 \gamma (\gamma - 4) + 4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2} \right\} \quad 82$$

$$E_{(3/2)}^0 = B\left\{ \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{\Lambda^2 \gamma (\gamma - 4) + 4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2} \right\} \quad 83$$

Pour les faibles valeurs de J , les solutions sont identiques à celles du cas a illustré par HUND. Lorsque la rotation de la molécule croît, le terme $4\left(J + \frac{1}{2}\right)^2$ sous le radical croît avec J et l'écart du couplage s'accroît également entre les deux états.

III.6.2 - Molécule en mouvement

Lorsque la molécule est en rotation, les distances internucléaires sont modifiées par la force centrifuge et l'énergie des niveaux décroît. La constante de distorsion centrifuge qui caractérise quantitativement cet effet est notée D_0 . Il en résulte que l'énergie des niveaux (en nombre d'onde) est modifiée comme :

$$E \text{ de } \left({}^2_{\pi} \frac{1}{2} \right) = E_{(1/2)}^0 - D_0 J^2 (J+1)^2 \quad 84$$

$$E \text{ de } \left({}^2_{\pi} \frac{3}{2} \right) = E_{(3/2)}^0 - D_0 J^2 (J+1)^2 \quad 85$$

Les constantes qui apparaissent dans ces équations ont été mesurées par divers auteurs dans un domaine proche de l'infrarouge lointain. Nous avons adopté, dans nos calculs, les valeurs mesurées et calculées par HALL et DOWLING (56) soit :

$$A_0 = 123,2 \text{ cm}^{-1} ; B_0 = 1,69 \ 609 \text{ cm}^{-1} ; D_0 = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

Le résultat du calcul des niveaux d'énergie apparaîtra dans la *table (IV-3)* sous la forme des nombres d'onde de NO entre 10 et 200 cm^{-1} .

III.6.3 - Eléments matriciels du moment dipolaire

Nous venons de voir, dans le paragraphe précédent, que le spectre de NO dans l'état fondamental ($^2\pi$) se divisait en quatre sous-bandes, elles-mêmes divisées en trois branches. Les transitions observables dans l'infrarouge lointain se limitent à la branche R, ($\Delta J = +1$), avec $\Delta \Lambda = 0$.

En toute généralité et en accord avec la théorie discutée au paragraphe (III.3), nous pouvons écrire l'élément matriciel dipolaire comme :

$$\sum_M |\mu_{JJ'}|^2 = |S_{\Lambda+\Sigma, N_J}^J|^2 \sum_M |\text{Rot}_{JJ'}|^2 |S_{\Lambda+\Sigma, N_{J'}}^{J'}|^2 \quad 86$$

Dans le cas du doublet, Σ vaut respectivement $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$. Les éléments notés $S_{\Lambda+\Sigma, N}^J$ sont les éléments des matrices de transformation permettant de passer du cas a de HUND au cas intermédiaire qui est celui de NO.

La transition est notée $J \longrightarrow J'$, respectivement indices des niveaux bas et haut.

Les éléments notés $\sum_M |\text{Rot}_{J,J}|^2$ sont les éléments matriciels relatifs aux trois coordonnées de l'espace auxquelles nous référons la molécule en rotation.

Ils se décomposent en :

$$\sum_M |\text{Rot}_{J,J}|^2 = 3 \sum_{M=-J}^{+J} \left| \begin{matrix} J', \Omega_J, M \\ L_{J, \Omega_J, M} \end{matrix} \right|^2 \quad 87$$

L représente le moment angulaire orbital, J, Ω , M sont les nombres quantiques précédemment décrits.

Pour le cas a de HUND étudié par MULLIKEN (57) et par HILL et VAN VLECK (58), les éléments matriciels de la branche R sont :

$$R(J) = \left(\frac{(J+1)^2 - \Omega^2}{(J+1)} \right)^{1/2} \quad 88$$

en remplaçant Ω^2 par $\Lambda \pm \frac{1}{2}$ (cas du doublet)

$$R_{\frac{1}{2}}(J) = \sqrt{\frac{(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{3}{2})}{J+1}} \quad 89$$

$$R_{\frac{3}{2}}(J) = \sqrt{\frac{(J-\Lambda+\frac{3}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2})}{J+1}} \quad 90$$

En partant du cas a de HUND et en appliquant la méthode des perturbations, MULLIKEN a montré le premier, que les éléments matriciels du cas intermédiaire pouvaient être calculés en appliquant une méthode similaire à celle décrite dans l'analyse des toupies asymétriques.

Les éléments des matrices des niveaux d'énergie étant connus (équations 78, 79 et 80), nous pouvons construire le système d'équation à deux inconnues suivant :

$$S_{J1} \{E_1^{\circ} - E\} + S_{J2} H_{12} = 0$$

91

$$S_{J1} H_{21} + S_{J2} \{E_2^{\circ} - E\} = 0$$

ce qui conduit aux éléments des matrices de transformation indispensables pour expliciter la formule (86).

Nous obtenons d'après KOVÁCS (55) :

$$S_{(\Lambda-\frac{1}{2}), (J-\frac{1}{2})} = \sqrt{\frac{2(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2})}{C_J^-}} ; S_{(\Lambda+\frac{1}{2}), (J-\frac{1}{2})} = -\frac{U_{(J)}^-}{\sqrt{2 C_J^-}}$$

92

$$S_{(\Lambda-\frac{1}{2}), (J+\frac{1}{2})} = \sqrt{\frac{2(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2})}{C_J^+}} ; S_{(\Lambda+\frac{1}{2}), (J+\frac{1}{2})} = \frac{U_{(J)}^+}{\sqrt{2 C_J^+}}$$

avec :

$$U_{(J)}^{\pm} = \{\Lambda^2 Y(Y-4) + 4(J+\frac{1}{2})^2\}^{1/2} \pm \Lambda(Y-2)$$

$$C_{(J)}^{\pm} = \frac{1}{2} \{(U_{(J)}^{\pm})^2 + 4((J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2)\}$$

En reportant les éléments matriciels de rotation (équations 89 et 90) puis les éléments des matrices de transformation (équation 92), dans l'expression de l'élément matriciel du moment dipolaire (équation 86),

nous obtenons pour la branche R(J) et pour les transitions impliquées :

$$\sum_M |\mu_{JJ'}|^2 \text{ pour } ({}^2\pi_{\frac{1}{2}}) = \frac{(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{3}{2})}{4(J+1)C_{(J+1)}^- C_{(J)}^-} \{U_{(J+1)}^- U_J^- + 4(J-\Lambda+\frac{3}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2})\}^2 \quad 93$$

$$\sum_M |\mu_{JJ'}|^2 \text{ pour } ({}^2\pi_{\frac{3}{2}}) = \frac{(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{3}{2})}{4(J+1)C_{(J+1)}^+ C_{(J)}^+} \{U_{(J+1)}^+ U_J^+ + 4(J-\Lambda+\frac{3}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2})\}^2 \quad 94$$

Le résultat de ce calcul apparaîtra dans la *table (IV-3)* sous la forme des intensités intégrées des raies (terme S'_q).

CHAPITRE IV

Nous avons décomposé ce chapitre en deux parties. La première concerne le calcul de l'intensité intégrée des raies des constituants du milieu stratosphérique, la seconde est consacrée au calcul des coefficients d'absorption de ces constituants.

Pour calculer l'intensité intégrée des raies, nous disposons de l'énergie des niveaux, des nombres d'onde des transitions et des éléments matriciels du moment dipolaire de celles-ci. Il reste à compléter ces données par le calcul de la fonction de partition rotationnelle et l'analyse du poids statistique des niveaux, ce qui fera l'objet de la première partie.

Dans la seconde partie, nous calculerons les coefficients d'absorption en introduisant la demi-largeur des raies à demi-hauteur qui varie en fonction de la pression et de la température du milieu. La sommation des coefficients d'absorption des raies des constituants H_2O et O_3 nous permettra alors de tracer un spectre pour ces deux molécules qui absorbent le plus d'énergie dans l'infrarouge lointain. Enfin, nous discuterons l'absorption relative de O_2 et de NO en comparant leurs coefficients d'absorption à ceux de H_2O et de O_3 .

IV.1 - INTENSITE INTEGREE DES RAIES DE H_2O , O_2 , O_3 , NO (dans le domaine des rotations pures).

Nous venons de calculer, dans le chapitre III, les éléments matriciels du moment dipolaire des transitions ainsi que les niveaux d'énergie de celles-ci pour chacune de ces molécules. Toutefois, nous ne pouvons pas encore tracer de spectre, car il est indispensable, pour le tracer, de calculer l'intensité intégrée de chacune des raies issues des transitions permises [terme : $S_{J \rightarrow J'}$, (équation II-36)]. Pour calculer ce terme nous allons analyser successivement la fonction de partition rotationnelle et le poids statistique des niveaux d'énergie. Le moment dipolaire permanent (μ_0) sera obtenu à partir des mesures effectuées par d'autres auteurs.

IV.1.1 - Fonction de partition rotationnelle de H_2O et O_3

La loi de MAXWELL-BOLTZMAN donne la répartition des molécules entre les différents états d'énergie. La somme totale de ces états, ou fonction de partition, est :

$$Q_n = \sum_n g_n \exp -(E_n/kT) \quad 1$$

Par suite de la décomposition de l'énergie interne de la molécule en énergies de rotation, de translation, de vibration etc ..., la fonction de partition est décomposée. La fonction de partition totale Q est le résultat du produit des fonctions de partition des divers modes d'énergie.

Dans le domaine infrarouge lointain où l'énergie en cause résulte des rotations de la molécule, la fonction de partition de rotation s'écrit :

$$Q_r = \sum_r g_n \exp -(E_r/kT) \quad 2$$

Dans cette équation, g_n est le poids statistique, E_r représente l'énergie de chaque niveau rotationnel (d'indice r) dans la bande considérée. Dans le cas simple d'une molécule symétrique, nous savons que chaque niveau dégénéré dépend de deux nombres quantiques : J et K . Si nous convenons de retirer de l'équation 2 le poids statistique que nous analyserons séparément, la somme des états d'énergie peut être calculée par la formule :

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} (2J+1) \exp -(E_{J,K}/kT) \quad 3$$

Il n'était pas évident de passer du calcul de la fonction de partition des molécules symétriques, à la même fonction dans le cas des molécules asymétriques, où chacun des niveaux dépend de trois nombres quantiques : J , K_{-1} et K_1 . Toutefois VINEY (59) et CASSEL (60) puis par la suite GORDON (61) ont montré que l'on pouvait calculer la somme des états d'énergie des molécules asymétriques à partir de la relation 3, à l'aide de la formule approchée :

$$Q_r = \left\{ \exp \frac{(hCB)^{\frac{1}{2}}}{4KT} \right\} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{h} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \frac{(hCB)^{\frac{1}{2}}}{12KT} - \frac{h}{12KT} \frac{BC}{A} + \dots \right\} \quad 4$$

formule dans laquelle les niveaux d'énergie étaient exprimés directement en fonction des constantes d'asymétrie de la molécule, notées A , B , C . Dans cette équation, h est la constante de PLANCK, k la constante de BOLTZMAN et T la température absolue.

Dans l'infrarouge lointain, pour les molécules H_2O et O_3 , à la température de la basse stratosphère où nous effectuons nos calculs, le terme exponentiel est voisin de l'unité. Pour montrer ceci, prenons par exemple H_2O et une température caractéristique dans la basse stratosphère $T = 220^\circ K$.

$$\frac{(h B C)^{\frac{1}{2}}}{4 k T} = 3,3 \cdot 10^{-3} \quad 5$$

avec $B = 14,5074 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 0,2877 \text{ cm}^{-1}$.

Il en résulte qu'une expression approchée pour Q_r peut être adoptée dans nos calculs :

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{k T}{h} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{A B C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 6$$

σ est le nombre de symétrie pour lequel les niveaux d'énergie ne peuvent être dissociés (HERZBERG (62) p. 508) ; pour H_2O et O_3 , $\sigma=2$.

- Poids statistique des niveaux d'énergie

Les molécules de structure simple, telles que H_2O et O_3 , comportent des noyaux identiques. Le changement de position de ces noyaux lors d'une rotation de la molécule autour de l'axe principal modifie la fonction d'onde définie par le produit :

$$\psi = \psi_{J, K_{-1}, K_1} \psi_N \quad 7$$

où ψ_{J, K_{-1}, K_1} et ψ_N sont respectivement les fonctions d'onde de rotation et de spin nucléaire. La parité de ψ_N est soumise à des conditions de

symétrie, comme l'était celle de ψ_{J,K_{-1},K_1} précédemment étudiée (paragraphe III.3.3).

Le nombre de symétries et d'anti-symétries de ψ_N ne dépend que de la valeur (I) du spin nucléaire (HERZBERG 62). Il existe $(2I+1)(I+1)$

états de ψ_N symétriques et $(2I+1) I$ états de ψ_N anti-symétriques. Ce résultat vaut pour les statistiques de FERMI et de BOSE qui sont concernées ici. Il en résulte que les poids statistiques relatifs des états caractérisés par la fonction d'onde sont les suivants :

		g_n de H_2O	g_n de O_3
		Statistique de FERMI	Statistique de BOSE
ψ_N {	symétrique	1	1
	anti-symétrique	3	0

avec $I = \frac{1}{2}$ pour H et $I=0$ pour O¹⁶.

IV.1.2 - Fonction de partition rotationnelle de O_2

Cette fonction de partition a été étudiée par VAN VLECK (53), lors de ses travaux sur l'oxygène. Il donne la formule approchée suivante qui convient à la somme des états du triplet pour les valeurs de K impaires.

$$Q_r = \frac{3}{2} \frac{k T}{B}$$

8

formule dans laquelle la constante de rotation pure (B) vaut :
 $1,44566 \text{ cm}^{-1}$.

Les nucléons d'oxygène étant dénués de spin ($I=0$), le poids statistique nucléaire $g_n=1$.

IV.1.3 - Fonction de partition rotationnelle de NO

Nous avons calculé la somme des états du doublet ${}^2_{1,2}\pi$ et ${}^2_{3,2}\pi$ dans la bande concernée, en appliquant la formule :

$$Q_r = \sum_{J=\frac{1}{2}}^{\infty} g_n (2J+1) \exp \frac{h c E_J}{k T} \quad 9$$

Le spin du nucléon d'oxygène est toujours nul, mais le spin de N^{14} vaut 1. Seuls les états ψ_N anti-symétriques sont observables, il en résulte que $g_n=2$. [G.W. KING page 214 (63)]. En faisant varier J de $\frac{1}{2}$ à 40 dans la formule 7, nous avons obtenu $Q_r = 518,086$.

IV.1.4 - Intensité intégrée des raies de H_2O , O_2 , O_3 et NO

Nous avons effectué les calculs à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{8 \pi^3 N \mu_0^2}{3 h c Q_r} v_0 g_n \left(1 - \exp - \frac{h c v_0}{k T}\right) \left(\sum_M |\mu_{JJ'}|^2 \left(\exp - \frac{h c v_J}{k T}\right)\right) \quad 10$$

Rappelons les notations :

- N : nombre de molécules absorbantes par unité de volume
- h : constante de PLANCK
- c : vitesse de la lumière
- T : température absolue
- k : constante de BOLTZMAN

μ_0 : moment dipolaire permanent

g_n : poids statistique du niveau initial de la transition

$\sum_M |\mu_{JJ'}|^2$: élément matriciel du moment dipolaire de la transition entre deux états d'énergie E_J et $E_{J'}$,

$\nu_{JJ'} = \nu_0$: nombre d'onde de la transition

Q_r : fonction de partition rotationnelle

E_J : énergie du niveau bas de la transition que l'on exprime en cm^{-1} par la notation ν_J .

Nous avons calculé ν_0 , g_n , Q_r , ν_J , $\sum_M |\mu_{JJ'}|^2$ pour les molécules O_3 , O_2 et NO . En ce qui concerne H_2O , nous avons utilisé la table de BENEDICT (précédemment citée).

Nous avons utilisé les constantes de la *table 1* (mesurées par d'autres auteurs) pour effectuer ces calculs.

Nous avons changé la grandeur S en S' afin d'exprimer la concentration des constituants en g cm^{-3} de telle sorte que :

$$S' = S/\rho = S N'/N \quad 11$$

avec $N' = A/M$ A : nombre d'Avogadro, M masse moléculaire.

S' est alors donné en $\text{g}^{-1} \text{cm}$.

En portant l'équation 11 dans l'équation 10, il apparaît que l'intensité intégrée de la raie ne dépend plus que de la concentration ρ du constituant.

	constante de rotation cm^{-1}	asymétrie	moment dipolaire permanent	constantes de distorsion cm^{-1}
H_2O	$A = 27,8761$ $B = 14,5074$ $C = 0,2877$	$k = 0,4383$	$\mu_o = 1,87 \text{ Debye}$	$D_K = 95,7 \cdot 10^{-4}$ $D_{J,K} = 12,2 \cdot 10^{-4}$ $D_J = 4 \cdot 10^{-4}$
O_3	cm^{-1} $A = 3,5536$ $B = 0,4452$ $C = 0,3947$	$k = -0,96801$	$\mu_o = 0,53 \text{ Debye}$	cm^{-1} $D_K = 1,95 \cdot 10^{-4}$ $D_{J,K} = -0,3761 \cdot 10^{-6}$ $D_J = 4,82 \cdot 10^{-7}$
O_2	Mc $B_v = 43 \ 102,9$ $B = 43 \ 339,44$		$\mu_o^2 = 3,0807 \frac{\text{erg}}{\text{Gauss}}$	Mc $v = 59 \ 248$ $\lambda_1 = 16 \ 896$ $\mu = 252,67$ $\epsilon = 0,92384 \cdot 10^{-3}$
NO	cm^{-1} $B_o = 1,69609$ $A_o = 123,2$		$\mu_o = 0,158 \text{ Debye}$	cm^{-1} $D_o = 5,47 \cdot 10^{-6}$

TABLE 1 : CONSTANTES MOLÉCULAIRES DE $\text{H}_2\text{O}^{16}, \text{O}_3^{16}, \text{O}_2^{16}, \text{N}^{14}, \text{O}^{16}$

IV.1.5 - Résultats

a) Nombres d'onde et intensités intégrées des raies de O_3

Nous ne pouvons faire figurer dans un tableau les 1 850 raies de O_3 comprises entre 10 et 200 cm^{-1} . Ces résultats existent sous la forme de cartes perforées. Nous verrons toutefois ces raies dans le spectre des coefficients d'absorption dans le prochain paragraphe où elles seront comparées à celles de la vapeur d'eau. Nous avons vérifié que nos résultats étaient en parfait accord avec ceux publiés par GORA (24) entre 10 et 80 cm^{-1} . Dernièrement, nous avons pu comparer nos valeurs avec celles publiées par Mc CLATCHEY et autres (25). Nous avons constaté que l'accord entre les nombres d'onde aux fortes valeurs de J différait de $0,03\text{ cm}^{-1}$. Ceci résulte du fait que ces auteurs ont utilisé des constantes d'asymétrie (A.B.C) mesurées avec une plus grande précision.

b) Nombres d'onde et intensités intégrées des raies de O_2

Ces résultats apparaissent dans la *table 2* sous la forme de triplets d'intensités intégrées différentes, mais avec une seule valeur de l'énergie pour le niveau bas des transitions du triplet. Justifions ce résultat.

Dans cette discussion, nous ne considérerons que les termes significatifs de l'énergie, l'action du couplage spin-orbite apparaissant comme une légère modification de l'énergie pour chaque niveau du triplet. Soit $E_q(J=K)$ l'énergie du niveau principal du triplet portée sur la *table 2*. Elle est calculée à partir de :

$$E_q(J=K) = B_v K(K+1)$$

12

où B_v est la constante de rotation.

$\nu_q \text{ cm}^{-1}$	$E_q(\nu) \text{ cm}^{-1}$	$S'_q \text{ g}^{-1} \text{ cm}$	$\nu_q \text{ cm}^{-1}$	$E_q(\nu) \text{ cm}^{-1}$	$S'_q \text{ g}^{-1} \text{ cm}$
12,29	2,891	3,79 E - 4	127,14	667,894	2,7 E - 4
14,17	-	4,1 E - 3	129,30		1,17 E - 4
16,25		1,7 E - 3	131,11		3,1 E - 4
23,86	17,349	1,07 E - 3	138,53	798,004	1,5 E - 4
25,81		6,7 E - 3	140,71		6,69 E - 4
27,83		2,3 E - 3	142,50		1,7 E - 4
35,40	43,369	1,5 E - 3	149,90	939,678	8,4 E - 5
37,39		8,3 E - 3	152,09		3,59 E - 4
39,36		2,6 E - 3	153,86		9,4 E - 5
46,91	80,956	1,7 E - 3	161,24	1092,91	4,2 E - 5
48,93		8,8 E - 3	163,45		1,79 E - 4
50,88		2,6 E - 3	165,20		4,7 E - 4
58,42	130,109	1,7 E - 3	172,55	1257,72	2, E - 5
60,46		8,4 E - 3	174,78		8,4 E - 5
62,38		2,4 E - 3	176,52		2,2 E - 5
69,91	190,827	1,5 E - 3	183,84	1434,09	8,9 E - 6
71,97		7,29 E - 3	186,08		3,7 E - 5
73,87		2,0 E - 3	187,80		9,8 E - 6
81,39	263,110	1,29 E - 3	195,09	1622,03	3,7 E - 5
83,47		5,8 E - 3	197,36		1,5 E - 5
85,35		1,6 E - 3	199,05		4,1 E - 6
92,85	346,958	9,7 E - 4	206,31	1821,53	1,48 E - 6
94,96		4,3 E - 3	208,59		6,2 E - 6
96,82		1,18 E - 3	210,28		1,6 E - 6
104,30	442,371	6,8 E - 4	217,50	2032,59	5,6 E - 7
106,42		2,99 E - 3	219,80		2,3 E - 6
108,26		8,1 E - 4	221,46		6,0 E - 7
115,73	549,35	4,4 E - 4	228,65	2255,229	1,9 E - 7
117,87		1,9 E - 3	230,96		8,1 E - 7
119,70		5,2 E - 4	232,61		2,1 E - 7

TABLE 2 : INTENSITÉ INTÉGRÉE DES RAIES DE O_2^{16} (TERME S'_q)
 NOMBRE D'ONDE DES TRANSITIONS ν_q
 NIVEAU D'ÉNERGIE E_q

Pour montrer que l'énergie du niveau bas des deux transitions complémentaires formant le triplet est peu différente de l'énergie calculée par l'équation 12, nous utiliserons les formules établies par SCHLAPP (64), soit :

$$\left. \begin{aligned} E(J=K-1) &= E_q + (2K+3) B_v - \lambda - \{(2K+3)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B\}^{\frac{1}{2}} + \mu(K+1) \\ E(J=K+1) &= E_q - (2K-1) B_v - \lambda - \{(2K+3)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B\}^{\frac{1}{2}} - \mu K \end{aligned} \right\} \quad 13$$

Dans ces équations, $\lambda = 1,9763 \text{ cm}^{-1}$; $B_v = 1,43775 \text{ cm}^{-1}$; $\mu = 0,008428 \text{ cm}^{-1}$

Tout calcul fait, en considérant l'importance relative de chacun des termes de ces équations, nous pouvons écrire :

$$\left. \begin{aligned} E(J=K-1) &= E_q + (2K+3) B_v - \lambda - (2K+3) B_v = E_q - \lambda \\ E(J=K+1) &= E_q - (2K-1) B_v - \lambda + (2K+1) B_v = E_q - \lambda \end{aligned} \right\} \quad 14$$

Dans ce calcul, nous avons considéré μ très petit et nous avons négligé $\lambda^2 - 2\lambda B$ sous le radical. Il en résulte que les niveaux d'énergie du triplet sont équivalents à λ près (soit $1,97 \text{ cm}^{-1}$). La formule 13 montre que l'énergie des niveaux est faiblement dépendante de K. Donc, lorsque K augmente, l'écart observé entre l'énergie des niveaux du triplet décroît.

GEBBIE et autres (65) ont comparé des valeurs calculées et mesurées des intensités des raies de O_2^{16} . Nous avons cherché à comparer nos propres résultats à ceux de ces auteurs obtenus par d'autres méthodes. Pour cela nous avons converti les grandeurs S'_q de la table IV-2 en grandeur $S_q(1)$ de la table ci-dessous exprimées en $\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ par : $S_q = S'_q(M/A) N$ avec : M masse moléculaire de $^{16}O_2$. A nombre d'Avogadro et N nombre de Loschmidt.

$\nu_q \text{ cm}^{-1}$	$S'_q (\text{g}^{-1} \text{ cm})$	$S_q(1) \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$	$S_q(2) \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$	$\epsilon_q(1-2)$
12,29	$3,79 \cdot 10^{-4}$	$0,54 \cdot 10^{-6}$	$0,62 \cdot 10^{-6}$	0,15
14,17	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$5,85 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	0,03
16,25	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,13
23,86	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,01
25,81	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$9,56 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,08
27,83	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,12

Nous constatons que l'écart entre nos valeurs calculées $S_q(1)$ et ceux de GEBBIE et autres $S_q(2)$ est de 10%. La comparaison effectuée par ces auteurs entre les valeurs calculées et mesurées est faite avec une précision de 25%. Nous considérons de ce fait que nos calculs conduisent à des grandeurs précises de l'intensité absolue des transitions de $^{16}\text{O}_2$.

c) Nombres d'onde et intensités intégrées de NO

Ces grandeurs apparaissent dans la *table 3* sous la forme de doublets. N'ayant pas trouvé de publication concernant la mesure de S'_q pour cette bande spectrale, nous n'avons pu comparer directement les valeurs calculées de l'intensité intégrée à des résultats expérimentaux.

Toutefois nous verrons dans le prochain paragraphe qu'une comparaison sera effectuée entre les coefficients d'absorption mesurés et calculés.

${}^2\Pi_{1/2} \longrightarrow {}^2\Pi_{1/2}$				${}^2\Pi_{3/2} \longrightarrow {}^2\Pi_{3/2}$		
$J + \frac{1}{2}$	$\nu_q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$S'_q \text{ (g}^{-1}\text{ cm)}$	$\nu_q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$S'_q \text{ (g}^{-1}\text{ cm)}$
1	5.016	-59.903		5.160	59.903	
2	8.360	-54.887	.825	8.599	65.064	.327
3	11.704	-46.527	2.203	12.039	73.664	1.091
4	15.048	-34.822	4.429	15.477	85.703	2.365
5	18.392	-19.774	7.495	18.914	101.180	4.140
6	21.736	- 1.382	11.264	22.350	120.094	6.330
7	25.079	20.354	15.491	25.784	142.445	8.784
8	28.423	45.433	19.858	29.217	168.229	11.308
9	31.766	73.857	24.018	32.647	197.447	13.695
10	35.109	105.623	27.642	36.076	230.094	15.750
11	38.451	140.732	30.460	39.502	266.170	17.318
12	41.793	179.184	32.285	42.925	305.673	18.295
13	45.134	220.977	33.032	46.346	348.598	18.639
14	48.475	266.112	32.712	49.764	394.944	18.366
15	51.815	314.588	31.428	53.178	444.709	17.545
16	55.154	366.403	29.343	56.590	497.888	16.279
17	58.492	421.557	26.666	59.998	554.478	14.694
18	61.829	480.050	23.614	63.403	614.477	12.918
19	65.164	541.879	20.400	66.804	677.881	11.074
20	68.498	607.044	17.207	70.202	744.685	9.266
21	71.831	675.543	14.182	73.595	814.888	7.572
22	75.162	747.374	11.429	76.985	888.483	6.048
23	78.491	822.537	9.010	80.370	965.469	4.725
24	81.818	901.028	6.953	83.752	1045.840	3.612
25	85.143	982.846	5.254	87.129	1129.592	2.703
26	88.465	1067.990	3.890	90.502	1216.721	1.981
27	91.785	1156.455	2.822	93.870	1307.223	1.422
28	95.103	1248.241	2.007	97.233	1401.094	1.001
29	98.417	1343.344	1.399	100.592	1498.327	.690
30	101.729	1441.762	.957	103.946	1598.920	.467
31	105.037	1543.491	.642	107.295	1702.867	.310
32	108.342	1648.528	.423	110.639	1810.163	.201
33	111.644	1756.871	.273	113.979	1920.802	.129
34	114.942	1868.515	.173	117.312	2034.782	.080
35	118.236	1983.457	.108	120.641	2152.094	.049
36	121.526	2101.693	.066	123.964	2272.736	.0300
37	124.812	2223.220	.0397	127.282	2396.700	.0178
38	128.094	2348.032	.0234	130.594	2523.983	.0104
39	131.371	2476.127	.0135	133.900	2654.577	.0059
40	134.644	2607.49	.0077	137.201	2788.478	.0033
41	137.912	2742.142	.0043	140.495	2925.679	.0018
42	141.175	2880.054	.00238	143.784	3066.175	.0010
43	144.432	3021.229	.00128	147.066	3209.959	.00053
44	147.685	3165.662	.00068	150.342	3357.026	.00028
45	150.932	3313.348	.00035	153.612	3507.368	
46	154.174	3464.280		156.876	3660.981	
47	157.410	3618.455		160.132	3817.857	
48	160.640	3775.865		163.383	3977.990	
49	163.864	3936.506		166.626	4141.374	
50	167.082	4100.371		169.862	4308.000	
51	170.294	4267.453		173.092	4477.863	
52	173.499	4437.748		176.314	4650.955	
53	176.698	4611.247		179.529	4827.270	
54	179.890	4787.945		182.737	5006.799	
55	183.075	4967.835		185.937	5189.536	
56	186.252	5150.911		189.129	5375.473	
57	189.423	5337.163		192.314	5564.603	
58	192.587	5526.587		195.491	5756.917	
59	195.743	5719.174		198.660	5952.409	
60	198.891	5914.917		201.821	6151.069	
61	202.031	6113.809		204.973	6352.890	

TABLE 3 : INTENSITÉ INTÉGRÉE DES TRANSITIONS DE $N^{14}O^{16}$ (TERME S'_q)
 E_q ÉNERGIE DU NIVEAU BAS DE LA TRANSITION
 ν_q NOMBRES D'ONDE DE LA TRANSITION

IV.2 - CALCUL DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION

La nécessité d'effectuer ce calcul résulte de deux impératifs.

a) C'est la première étape du calcul permettant, par la suite, de tracer les spectres de transmission et d'émission spectrale.

b) Pour identifier, dans un spectre complet, l'un des constituants, il faut connaître la position et la grandeur relative des raies de chacun des constituants, donc, leur coefficient d'absorption. Ceci semble d'autant plus utile que, dans un spectre mesuré, la résolution de l'appareil étant faible ($\approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$), les raies de plusieurs constituants sont superposées.

Après avoir exposé la méthode de notre calcul, nous discuterons de l'identification des raies de vapeur d'eau et d'ozone. Nous calculerons ensuite les coefficients d'absorption de O_2 et nous discuterons leur grandeur, en les comparant à celles de H_2O et O_3 . Enfin, nous ferons un calcul similaire pour l'oxyde nitrique et nous comparerons les valeurs calculées à celles mesurées par d'autres auteurs, sous la forme de spectres d'absorption.

IV.2.1 - Analyse numérique du calcul des coefficients d'absorption

Pour un absorbant, soit H_2O , le coefficient d'absorption en chaque point du spectre de nombre d'onde ν_0 est le résultat de la sommation des coefficients d'absorption des q raies de l'absorbant, qui interviennent en ce nombre d'onde (voir figure 1), et l'équation du coefficient d'absorption en ν_0 s'écrit :

$$K(\nu_0) = \sum_q k_q(\nu_0)$$

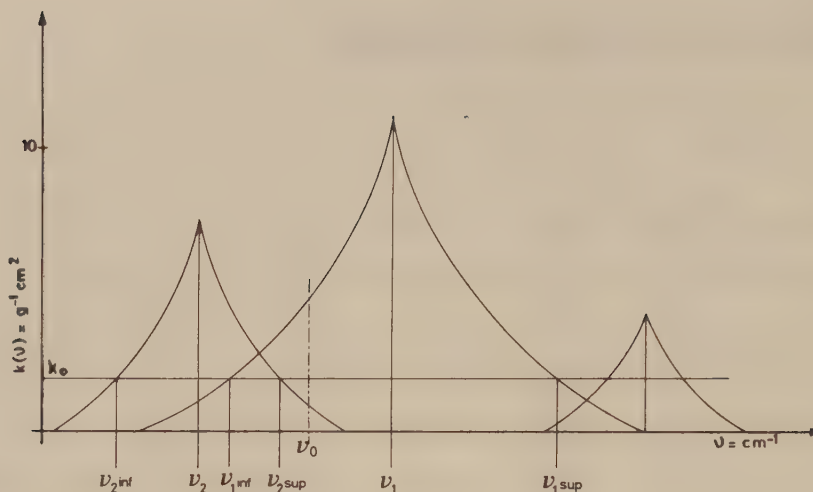


FIGURE 1 : REPRÉSENTATION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION

Dans cette équation, le nombre de raies du constituant est indiqué par q . Comme nous effectuons le calcul pour plusieurs constituants, cette sommation doit être étendue à toutes les raies des différents constituants du spectre.

Nous avons montré (paragraphe II.5.2) que l'utilisation du corps de raie de LORENTZ simple était justifiée. Dans ce cas, $k_q(\nu)$ est donné par :

$$k_q(\nu) = \frac{S'_q \Delta\nu_q}{\pi \{ (\nu - \nu_q)^2 + \Delta\nu_q^2 \}} \quad 16$$

avec pour données relatives à chacun des constituants

$$\nu_q = \nu_{JJ'} = \text{en cm}^{-1}$$

$$S'_q = (300K) = \text{en g}^{-1} \text{ cm}$$

$$\Delta\nu_q(P,T) = \Delta\nu_q(1,300K)$$

$$m_q = \text{paramètre entrant dans le calcul de } \Delta\nu_q(P,T)$$

$m_q = 0,5$ pour O_3 , O_2 et NO ; m_q est variable raie à raie dans le cas de H_2O (BENEDICT (23)).

Nous devons donc calculer, pour tous les constituants, les valeurs de S'_q et de Δv_q en fonction de la température et de la pression. La demi-largeur de raie à demi-hauteur est calculée, à partir de la valeur mesurée (par d'autres auteurs) à $300^\circ K$ et 1 atmosphère, par la formule :

$$\Delta v(P, T) = \Delta v_q(1, 300) \left(\frac{T}{300}\right)^{-m_q} P \quad 17$$

Nous calculons ensuite l'intensité intégrée des raies en fonction de la température à partir de la valeur précédemment calculée et tabulée à $300^\circ K$ que nous avons notée $S'_q(300)$.

$$S'_q(T) = S'_q(300) \left(\frac{300}{T}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1 - \exp\left(-\frac{C_2 v_q}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{C_2 v_q}{300}\right)} \right) \exp - \left(C_2 v_{J,q} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right) \right) \quad 18$$

Dans cette équation obtenue à partir de la relation (10) en exprimant tous les termes dépendant de la température, nous trouvons :

$C_2 = hc/k$, Δv_q = nombre d'onde au centre de la $q^{i\text{ème}}$ raie,

$v_{J,q}$ = énergie du niveau bas de la transition de la $q^{i\text{ème}}$ raie en cm^{-1} .

Toutes les données du programme étant connues, il est alors possible de calculer les coefficients d'absorption, en appliquant strictement l'équation 15, mais un problème surgit. En toute rigueur, avec un corps de raie de LORIENTZ SIMPLE, une raie participe à l'absorption entre deux limites qui sont : $-\infty$, $+\infty$. Or, il n'est pas concevable de sommer numériquement l'action de toutes les raies du spectre entre ces deux limites. Les temps de calcul seraient prohibitifs. Mais alors quelle limite fixer

à l'influence des ailes des raies ? Contrairement aux calculs effectués par d'autres auteurs qui fixent arbitrairement, pour toutes les raies, quelle que soit leur intensité intégrée, la limite de l'influence de leurs ailes, nous avons imaginé un programme dans lequel ces limites sont des fonctions de l'intensité intégrée (terme S'_q) des raies du spectre. Le choix d'un seuil pour le coefficient d'absorption (tel que, dans l'équation 16, $k_q(\nu) = K_0$) permet de définir deux limites $\nu_{q \text{ inf}}$, $\nu_{q \text{ sup}}$ en résolvant cette équation, soit :

$$\nu_{q \text{ inf}} = \nu_q - \sqrt{\frac{S'_q \Delta \nu_q}{\pi K_0}} \quad 19$$

$$\nu_{q \text{ sup}} = \nu_q + \sqrt{\frac{S'_q \Delta \nu_q}{\pi K_0}} \quad 20$$

Le seuil du coefficient d'absorption K_0 résulte d'un compromis acceptable entre l'augmentation du temps de calcul (plus K_0 est élevé, plus celui-ci est court) et la précision du calcul qui doit permettre de prendre en compte les raies les plus faibles (plus K_0 est faible et plus le calcul est précis).

Nous avons retenu les valeurs suivantes de K_0

$K_0 = 0,01$ pour H_2O (raies fortes) , $K_0 = 0,001$ pour O_3 (raies faibles)

IV.2.2 - Programme du calcul

Afin de fractionner le temps de calcul, nous avons découpé le spectre par portions dont les limites sont : ν_A et ν_B ($\nu_A - \nu_B = 50 \text{ cm}^{-1}$). En soumettant toutes les raies des constituants H_2O , O_2 , O_3 et NO à un

test tel que : $\nu_{q \text{ sup}} > \nu_A$ et $\nu_{q \text{ inf}} < \nu_B$, nous avons sélectionné les raies qui contribuent à l'absorption dans la zone spectrale considérée. Le résultat de cette sélection apparaît alors comme un ensemble de N raies d'indice q' . ν variant entre ν_A et ν_B avec un pas de calcul de $0,01 \text{ cm}^{-1}$, pour chaque valeur de ν comprise entre ces deux bornes, le test complémentaire suivant est effectué :

si $\nu_{q' \text{ inf}} \leq \nu \leq \nu_{q' \text{ sup}}$, le calcul de $K_{q'}(\nu)$ est effectué. Si cette condition n'est pas remplie, $K_{q'}(\nu) = 0$.

Ce test s'avère indispensable du fait qu'une raie peut fort bien intervenir dans la zone $(\nu_A - \nu_B)$ et ne contribuer en rien à l'absorption pour un nombre d'onde ν compris dans cette zone spectrale. C'est le cas des raies de faible intensité intégrée.

On calcule finalement le coefficient d'absorption $K(\nu)$ par :

$$K(\nu) = \sum_{q'=0}^{q'=N} K_{q'}(\nu) = g^{-1} \text{ cm}^2 \quad 21$$

Remarque : Les données utilisées et en particulier les nombres d'onde sont définies avec une précision de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Il résulte de ceci que le pas du calcul étant de $0,01 \text{ cm}^{-1}$, la grandeur au centre de la raie n'est pas altérée par le calcul, mais que sa définition ne peut être supérieure à celle du pas du calcul.

Lorsque la demi-largeur des raies à demi-hauteur devient inférieure au pas de calcul, il est évident que le corps de raie n'est pas strictement restitué. Pour des calculs aux altitudes élevées cette question devrait être analysée en détail.

IV.3 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

IV.3.1 - Coefficient d'absorption de H_2O et O_3

Les principaux résultats de calcul des coefficients d'absorption de H_2O et O_3 font l'objet des figures 2, 3, 4, 5. Sur ces figures, le spectre du coefficient d'absorption de H_2O est représenté en tirets tandis que celui de O_3 est en trait continu.

Rappelons que ces spectres ont été calculés pour une altitude de 23 km, c'est-à-dire pour une pression atmosphérique de 0,02 atm. et une température voisine de 220°K.

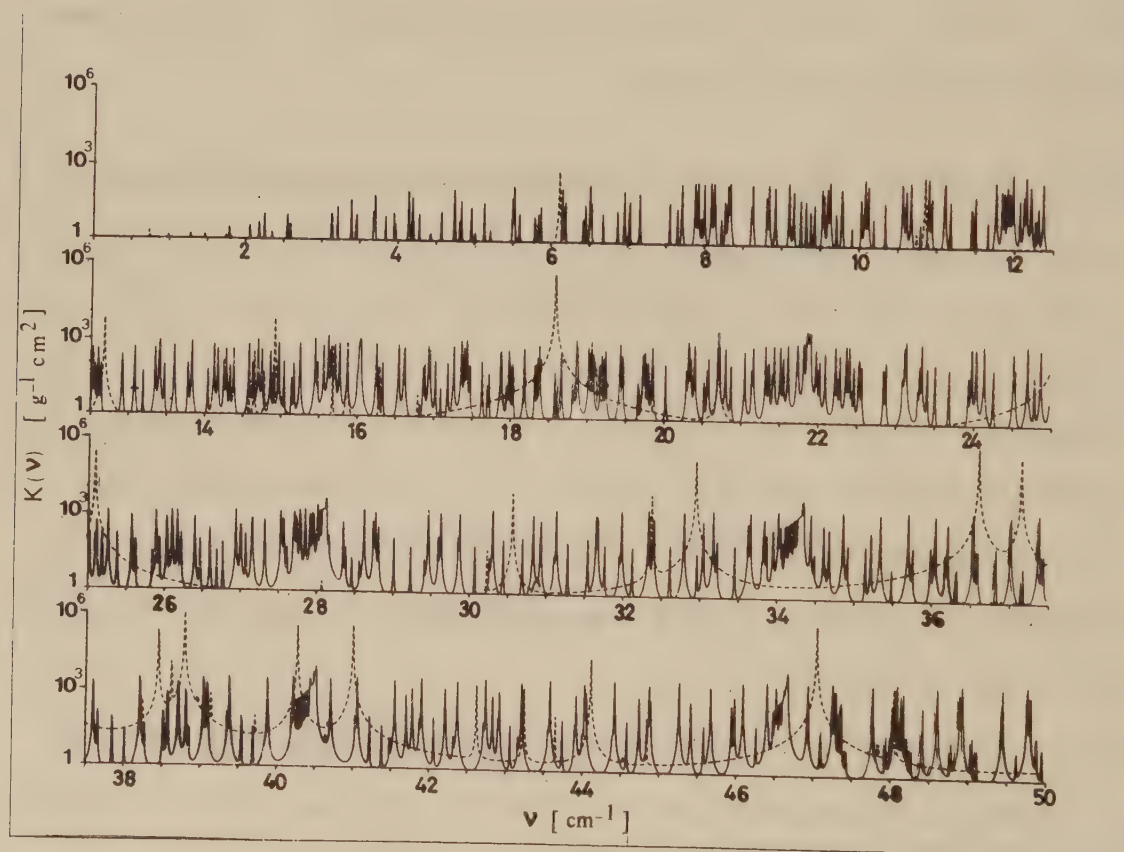


FIGURE 2 : COEFFICIENT D'ABSORPTION DE H_2O ET O_3

Le domaine spectral 0-50 cm^{-1} est caractérisé par une grande quantité de raies d'ozone. Les raies de vapeur d'eau sont relativement peu nombreuses, mais d'intensité nettement supérieure à celles de l'ozone.

L'influence des raies de vapeur d'eau dans le domaine spectral 50-100 cm^{-1} devient prépondérante en raison de leurs intensités et de leur nombre, vis-à-vis des raies d'ozone.

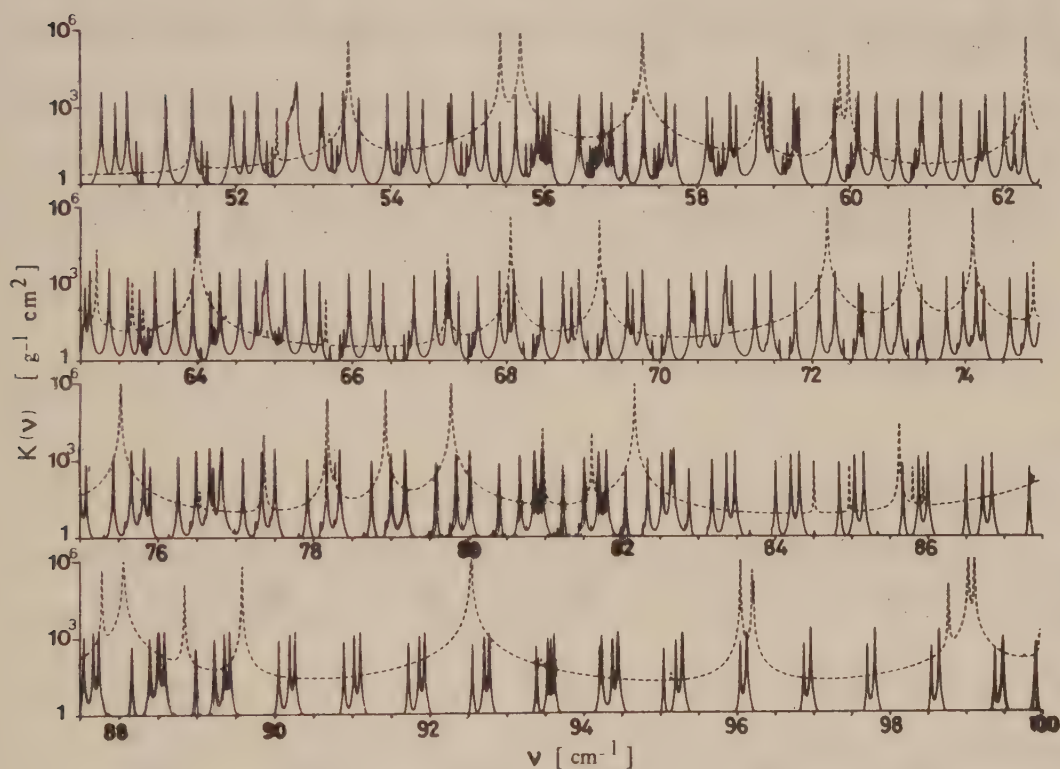


FIGURE 3 : COEFFICIENT D'ABSORPTION DE H_2O ET O_3

L'influence des raies d'ozone dans le domaine spectral 100-150 cm^{-1} diminue constamment avec le nombre d'onde ; le coefficient d'absorption en leurs centres devient du même ordre de grandeur que celui des ailes extrêmes des raies de la vapeur d'eau.

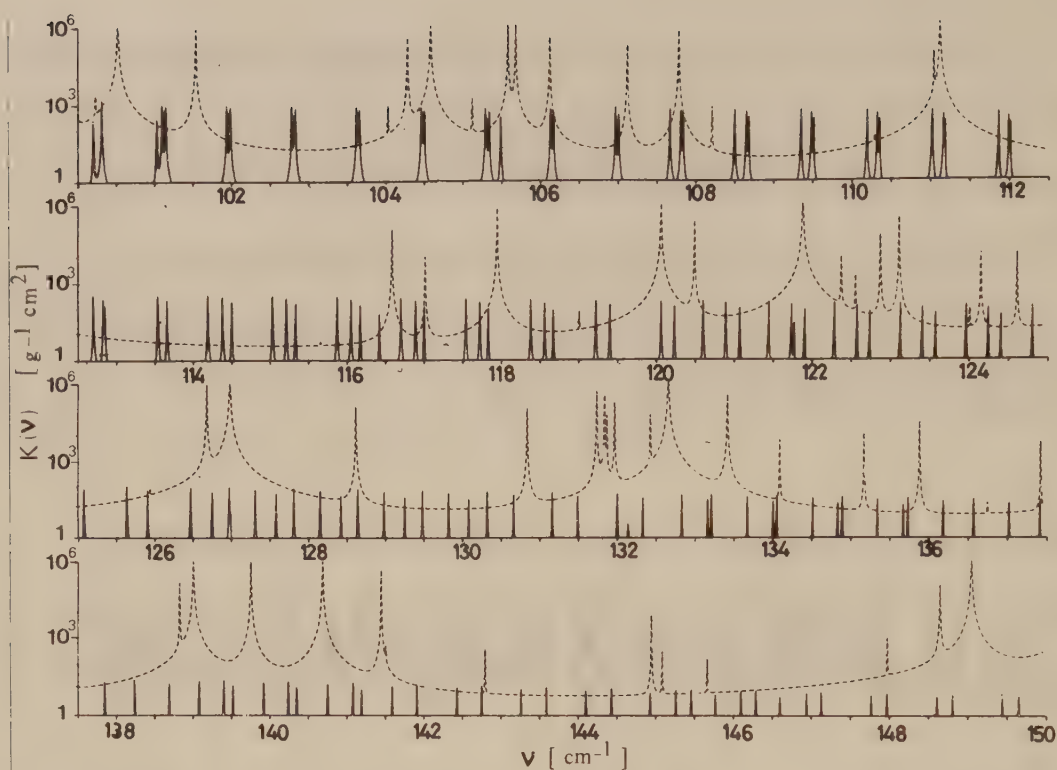


FIGURE 4 : COEFFICIENT D'ABSORPTION DE H_2O ET O_3

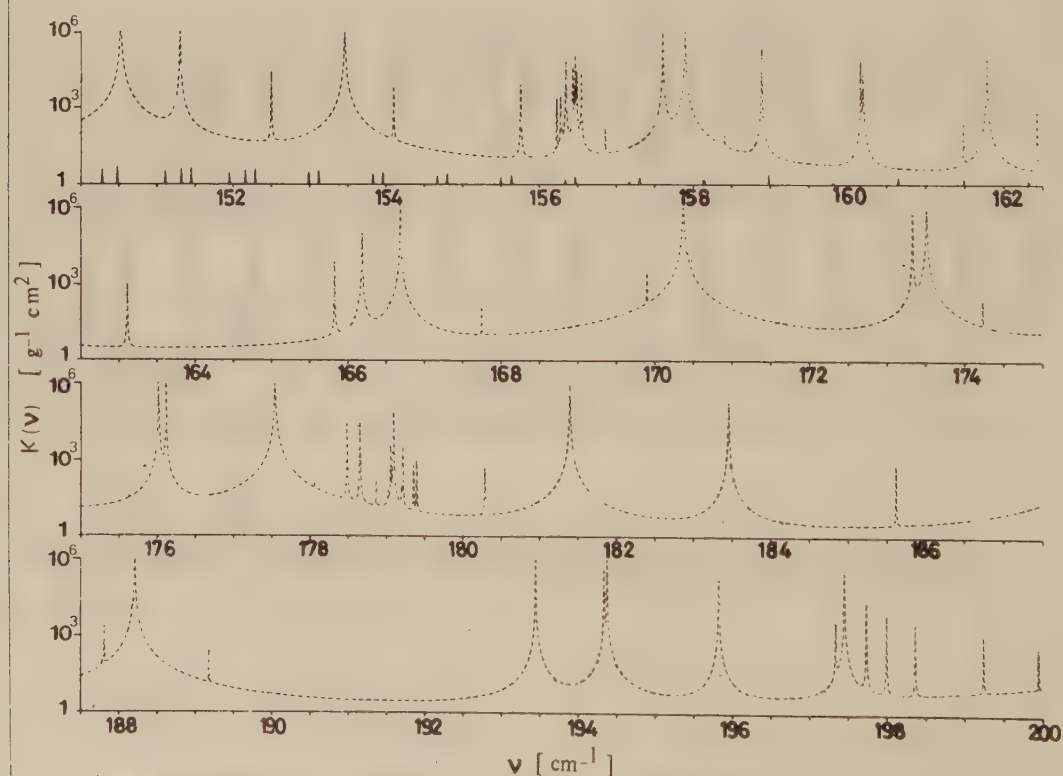


FIGURE 5 : COEFFICIENT D'ABSORPTION DE H_2O ET O_3

Les raies d'ozone n'étant plus identifiables entre 150 et 200 cm^{-1} , la vapeur d'eau reste le principal absorbant de ce domaine spectral.

Une première analyse de ces spectres met donc bien en évidence que l'ozone est le constituant de la basse stratosphère qui présente le plus grand nombre de raies spectrales identifiables dans l'infrarouge lointain ; d'autre part, on observe que la limite du spectre des raies de l'ozone est d'environ 120 cm^{-1} ; au delà de cette limite, le coefficient d'absorption au centre des raies d'ozone devient nettement inférieur à $1\text{ g}^{-1}\text{ cm}^2$, représentant une valeur bien inférieure à 1% de celle du coefficient d'absorption dans les ailes extrêmes des raies de H_2O .

Examinons à présent quelques unes des caractéristiques de ces données spectrales.

Remarquons tout d'abord que ces résultats permettent dans une certaine mesure d'effectuer une analyse des spectres d'absorption ou d'émission mesurés dans l'atmosphère, mais ne peuvent s'y substituer quantitativement. En effet, pour des conditions de pression et de température données, ils permettent d'étudier qualitativement l'influence d'un constituant vis-à-vis d'un autre ; ils constituent donc une approche préliminaire au choix de zones spectrales où le calcul de l'absorption ou de l'émission spectrale s'avère intéressant.

a) Etude des raies du spectre de l'ozone

ν (cm^{-1})	Absorption de O_3 en $\text{g}^{-1} \text{cm}^2$	Coefficient d'absorption de H_2O en $\text{g}^{-1} \text{cm}^2$	Commentaires (Identification)
16,05	10^3	négligeable	raie unique mais faible
17,4-17,5	10^3	faible $\simeq 6$	sommation de raies de O_3
21,7-21,9	$2 \cdot 10^3$	négligeable	-
27,7-28,1	$2 \cdot 10^3$	-	-
32,3-32,4	$5 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$	doublet de O_3 et raie de H_2O
34-34,4	$8 \cdot 10^3$	8	sommation de raies de O_3
40,4-40,5	$8 \cdot 10^3$	10^3	superposition de raies de O_3 et de la raie de H_2O à $40,2 \text{ cm}^{-1}$
46,5-46,7	10^4	50	ailes de raies de H_2O + raies de O_3
52,7-52,8	10^4	10	raies de O_3
58,7-58,9	$2 \cdot 10^4$	10^6	raies de O_3 + raie de H_2O à $58,7 \text{ cm}^{-1}$
64,8-64,9	10^4	10	raies de O_3 + ailes de raies de H_2O
67,2-67,3	10^4	$2 \cdot 10^4$	doublet de O_3 + raie de H_2O à $67,25 \text{ cm}^{-1}$
70,8-71	$8 \cdot 10^3$	10	raies de O_3 + ailes de raies de H_2O
76,6-76,8	$8 \cdot 10^3$	20	raies de O_3 + ailes de raies de H_2O
77,3-77,5	$8 \cdot 10^3$	10^4	doublet de O_3 + raie de H_2O à $77,35 \text{ cm}^{-1}$
81	$8 \cdot 10^3$	$\simeq 10^4$	doublet de O_3 + raie de H_2O à 81 cm^{-1}

TABLE 4 : IDENTIFICATION DES RAIES DE O_3 LES PLUS SIGNIFICATIVE.

Dans les spectres des coefficients d'absorption étudiés, on observe des groupes de raies d'ozone (avec parfois des raies de H_2O) qui apparaissent sous forme de motifs spectraux dont la largeur est de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Il nous a donc semblé intéressant de classer ces groupes de raies, d'identifier leur nature et de les étudier. Ainsi, la *table 4* résume

certaines données caractéristiques des principales raies (ou groupes de raies) d'ozone isolées dans les spectres.

b) Application à l'identification de raies spectrales de constituants minoritaires atmosphériques

L'identification des raies des constituants minoritaires dans les spectres mesurés est rendue malaisée dans les zones spectrales comportant :

- soit un grand nombre de raies d'ozone ou de vapeur d'eau
- soit une valeur élevée du coefficient d'absorption, qui résulte essentiellement de la présence d'une ou plusieurs raies de H_2O dans le voisinage immédiat de la raie caractéristique du constituant minoritaire.

Nous avons donc discuté les spectres de H_2O et O_3 en fonction de ces deux critères.

c) Importance des raies spectrales de H_2O et O_3 dans un spectre d'absorption.

Lorsque l'on souhaite comparer dans un spectre l'action de deux constituants, la valeur du coefficient d'absorption relatif de ces deux constituants est un critère insuffisant. En effet, l'absorption d'un rayonnement incident par un constituant est aussi fonction de sa concentration le long du trajet optique d'observation. La comparaison doit donc être effectuée entre les coefficients d'atténuation α (équation II-8) des constituants.

Puisque nous connaissons $K(\nu)$ et ρ pour H_2O et O_3 à une altitude considérée, nous pouvons définir une valeur limite du coefficient d'atténuation dans le spectre, soit α_0 , puis discuter la valeur du coefficient d'atténuation, α_x , d'un constituant x . Deux cas se présentent :

$\{K(\nu)\rho\}_x < \alpha_0$ la raie recherchée de ce constituant ne peut apparaître dans le spectre

$\{K(\nu)\rho\}_x > \alpha_0$ la raie du constituant x peut apparaître dans le spectre, mais elle sera altérée par la présence des raies de H_2O et O_3 .

En appliquant ceci aux spectres de H_2O et O_3 (*figures 2-5*), nous distinguons deux zones spectrales satisfaisant à la première condition, l'une résulte des nombreuses raies de O_3 et l'autre de celles de H_2O .

- Pour O_3 , nous retiendrons la zone spectrale $10-28 \text{ cm}^{-1}$ (caractérisée par des intervalles entre raies inférieurs à $0,5 \text{ cm}^{-1}$) où l'identification d'un autre constituant implique que son produit $K(\nu)\rho$ soit supérieur à $5.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

Dans d'autres zones spectrales où les intervalles entre raies sont voisins de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, telle la zone $47,5-52 \text{ cm}^{-1}$, il sera encore difficile d'isoler, dans un spectre mesuré, les raies de constituants minoritaires de celles de O_3 .

- Deux zones spectrales caractérisées par des groupes de raies faibles de H_2O apparaissent dans ces spectres ; elles sont situées entre $156-157 \text{ cm}^{-1}$ et $178,5 - 179,5 \text{ cm}^{-1}$.

Le produit $K(\nu)\rho$ pour ces zones est peu différent de $5.10^{-7} \text{ cm}^{-1}$

d) Influence des ailes des raies de H_2O

La valeur du coefficient d'absorption dans les ailes extrêmes des raies de H_2O permet aussi la définition d'un tel seuil. En fixant ce seuil $K(\nu)\rho_{H_2O}$ égal à $5.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, nous avons retenu les zones spectrales suivantes où l'identification d'un constituant minoritaire est malaisée :

55 - 57,5 cm^{-1}	119 - 123,2 cm^{-1}
71,7 - 76 cm^{-1}	130 - 133,5 cm^{-1}
87,5 - 89,5 cm^{-1}	138,5 - 141,5 cm^{-1}
98,5 - 102 cm^{-1}	148,5 - 154 cm^{-1}
104 - 108 cm^{-1}	

L'observation des distributions de concentrations de la vapeur d'eau et de l'ozone permet de prévoir qu'à des altitudes inférieures à celle utilisée dans ce calcul ($H_0 = 23 \text{ km}$), l'effet des ailes des raies de H_2O deviendra prépondérant et se traduira par un élargissement des zones citées ci-dessus. Les calculs de transmission et d'émission permettront de confirmer ces prévisions.

IV.3.2 - Coefficients d'absorption de O_2

La grandeur (10^3 fois plus faible) des coefficients d'absorption de O_2 , relativement à ceux de O_3 et des grandeurs comparables de H_2O , ne nous ont pas permis de les faire figurer sur les spectres (*figures 2, 3, 4, 5*), sous la forme de raies. Nous les avons tabulés (*table 5*) afin de pouvoir discuter le coefficient d'atténuation : $K(\nu)\rho$, par rapport à

celui d'autres constituants. En effet, ce produit est caractéristique du pouvoir absorbant d'un constituant tel que O_2 qui, grâce à sa forte concentration ρ , présente des raies caractéristiques dans les spectres mesurés.

K	$j_i \rightarrow j_j$	ν (cm^{-1})	K_ν ($g^{-1} cm^2$)	K	$j_i \rightarrow j_j$	ν (cm^{-1})	K_ν ($g^{-1} cm^2$)
1	1 2	12.29	0.23	19	19 20	115.73	8.76
	2 2	14.17	2.49		20 20	117.87	0.41
	2 3	16.25	1.06		20 21	119.70	0.11
3	3 4	23.86	0.63	21	21 22	127.14	4.3
	4 4	25.81	3.94		22 22	129.30	0.2
	4 5	27.83	1.35		22 23	131.10	4.96
5	5 6	35.40	0.86	23	23 24	138.52	1.95
	6 6	37.39	4.62		24 24	140.70	8.36
	6 7	39.36	1.45		24 25	142.49	2.21
7	7 8	46.91	0.92	25	25 26	149.90	0.81
	8 8	48.93	4.56		26 26	152.08	3.47
	8 9	50.88	1.40		26 27	153.85	0.92
9	9 10	58.42	0.83	27	27 28	161.23	0.31
	10 10	60.46	3.94		28 28	163.44	1.31
	10 11	62.38	1.14		28 29	165.19	0.35
11	11 12	69.91	0.66	29	29 30	172.55	0.11
	12 12	71.97	3.04		30 30	174.77	0.46
	12 13	73.87	0.86		30 31	176.51	0.12
13	13 14	81.39	0.47	31	31 32	183.83	0.035
	14 14	83.47	2.12		32 32	186.07	0.15
	14 15	85.35	0.59		32 33	187.79	0.039
15	15 16	92.85	0.30	33	33 34	195.09	0.044
	16 16	94.96	1.35		34 34	197.35	0.01
	16 17	96.82	0.37		34 35	199.05	
17	17 18	104.30	0.18				
	18 18	106.42	0.78				
	18 19	108.26	0.21				

TABLE 5 : COEFFICIENT D'ABSORPTION DE O_2^{16}

Une comparaison entre la *table 5* et les *figures (2, 3, 4, 5)* nous conduit à faire les remarques suivantes :

- Il est difficile d'isoler, dans les spectres mesurés, plusieurs raies caractéristiques de O_2 , voisines de celles de O_3 , lorsque la résolution du spectromètre n'est pas suffisante (meilleure que $0,05 cm^{-1}$). C'est le cas des raies de nombres d'onde suivants :

$$14,7 \text{ cm}^{-1} ; 27,83 \text{ cm}^{-1} ; 48,93 \text{ cm}^{-1}$$

- Pour appliquer la méthode proposée par W.J. BURROUGHS et J.E. HARRIES (2), pour déterminer le rapport des concentrations entre les constituants du milieu, il faut que les raies soient parfaitement isolées dans le spectre, la méthode consistant à comparer les surfaces des raies entre elles.

Les raies de O_2 qui semblent le mieux convenir à cette méthode sont celles correspondant aux nombres d'onde suivants :

$$25,81 \text{ cm}^{-1} ; 48,930 \text{ cm}^{-1} ; 50,87 \text{ cm}^{-1*} ; 60,45 \text{ cm}^{-1} ; 83,47 \text{ cm}^{-1*} \text{ et } 94,95 \text{ cm}^{-1}$$

Pour ces raies, le fond continu du spectre défini par les ailes des raies de H_2O est faible. Les raies repérées par un astérisque peuvent être parfaitement identifiées, si deux conditions sont satisfaites au cours des mesures pour limiter l'influence des raies de O_3 .

- Une faible altitude 10-12 km ; dans ce cas, la concentration de O_3 est 10^{-4} fois celle relative à O_2 .

- Le choix d'un angle de visée approchant du zénith pour les altitudes élevées. (La concentration de O_3 passe par un maximum *figure (I-3)* et décroît beaucoup plus rapidement que la concentration de O_2).

IV.3.3 - Coefficients d'absorption de NO

Le calcul des intensités intégrées des raies de $\text{N}^{14}\text{O}^{16}$ a pu être testé en comparant les résultats théoriques que nous avons proposés, RABACHE (65), avec les mesures d'absorption effectuées, par d'autres auteurs, dans la même bande.

Pour calculer le spectre, nous avons utilisé les paramètres de la *table (3)* et nous avons appliqué la formule simple suivante :

$$A = \{1 - e^{-k(\nu_q, P, T) \rho \ell}\} \quad 22$$

où A est l'absorption, $k(\nu_q, P, T)$ les coefficients d'absorption, ρ la concentration du constituant, ℓ la longueur de l'absorbant.

Nous avons comparé, *figure 6*, le spectre que nous avons calculé avec le spectre mesuré par PALIK et RAO (66).

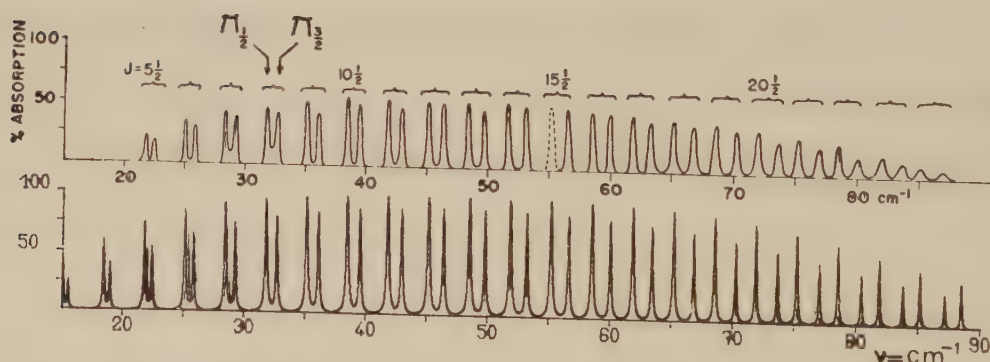


FIGURE 6 : SPECTRE MESURÉ PAR PALIK ET RAO (66) EN HAUT,
SPECTRE CALCULÉ EN BAS.

Il apparaît sur cette figure (et nous avons comparé les valeurs tabulées) que les nombres d'onde calculés vérifient les valeurs mesurées.

La forme générale du spectre correspond à l'enveloppe spectrale. Nous constatons que la grandeur des raies d'absorption est plus élevée dans le spectre calculé que dans le spectre mesuré. Par contre, les largeurs équivalentes des raies sont plus faibles. La détérioration du spectre par la fonction de l'appareil est évidente. Elle élargit les raies au détriment de leur amplitude. Une comparaison plus approfondie entre les spectres nécessiterait de faire une convolution du spectre théorique par la fonction de l'appareil.

En appliquant la même méthode de calcul, nous avons superposé le spectre théorique au spectre mesuré par DOWLING (67), le calcul étant fait dans des conditions de température, pression etc ... équivalentes aux conditions expérimentales.

Nous pouvons voir sur la figure 7 que l'accord entre les nombres d'onde est bon. Une comparaison plus fine (entre les valeurs tabulées) montre que l'accord est vérifié à $0,003 \text{ cm}^{-1}$.

En ce qui concerne la grandeur des raies d'absorption, nous constatons sur la *figure 7* et sur le spectre mesuré, que l'enveloppe de celui-ci est fortement perturbée. Ceci résulte de l'action de la source comme l'ont montré DOWLING et autres (67). Dans la zone spectrale la moins perturbée (aux environs de 35 cm^{-1}), nous pouvons comparer les grandeurs des raies entre le spectre mesuré et le spectre calculé. Soit pour $(J+\frac{1}{2}) = 10$, les raies situées à $35,109$ et $36,076 \text{ cm}^{-1}$ ont une amplitude équivalente. En ce qui concerne les autres régions du spectre où cette

comparaison peut encore être faite (75 à 100 cm^{-1}), on peut noter que les valeurs calculées sont supérieures de 10% aux valeurs mesurées. Là encore, la remarque faite précédemment dans le cas du spectre de PALIK et RAO s'applique, car l'on peut constater que la largeur des raies du spectre théorique est plus faible que celle qui leur correspond dans le spectre mesuré.

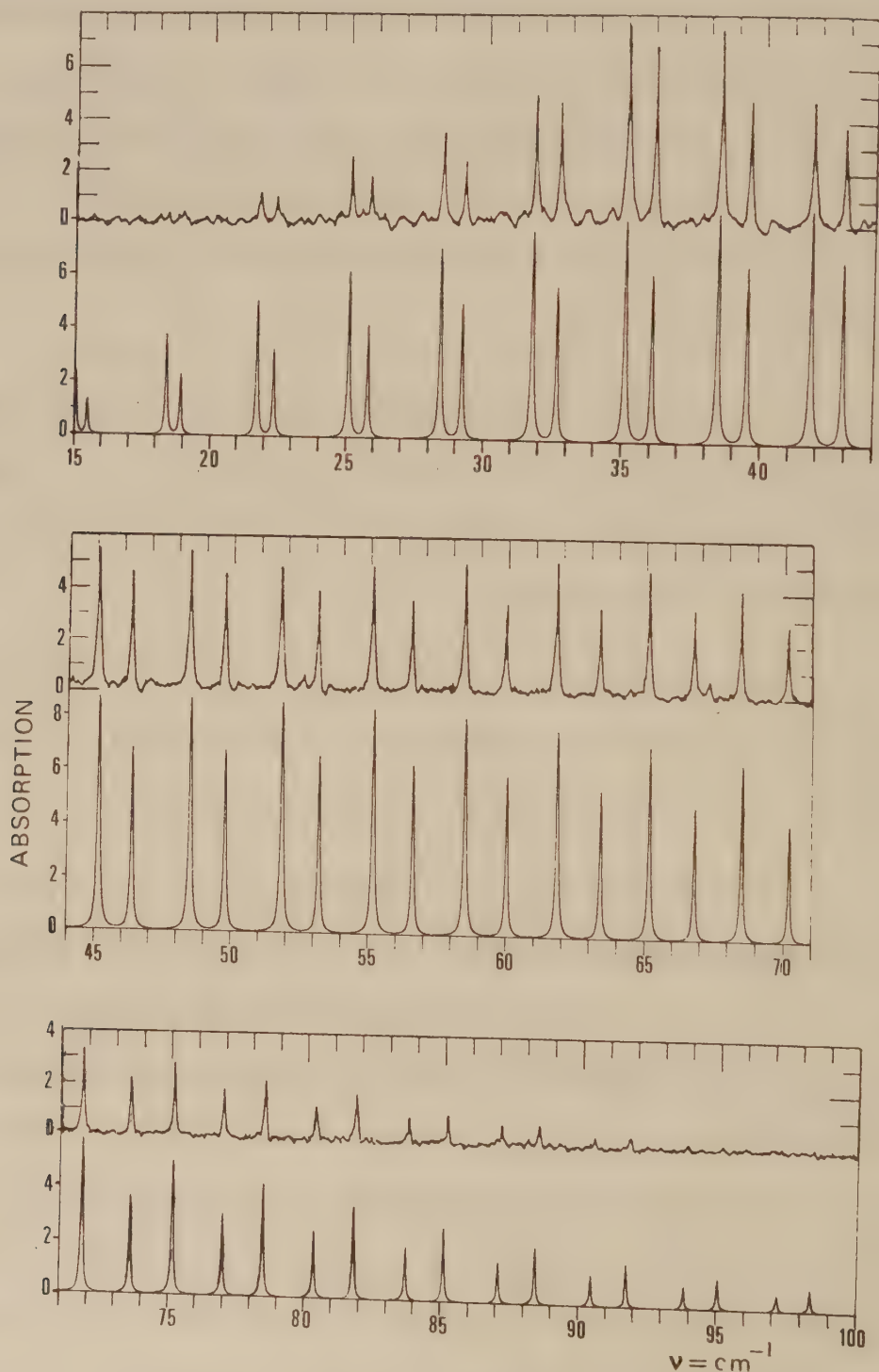


FIGURE 7 : SPECTRE MESURÉ PAR DOWLING (67) EN HAUT
SPECTRE CALCULÉ EN BAS

CHAPITRE V

Nous avons orienté l'analyse et le calcul de la transmission spectrale du milieu stratosphérique en fonction des deux objectifs suivants :

- l'identification de zones spectrales transparentes.
- l'identification des raies spectrales des constituants minoritaires.

Dans ce chapitre, nous élaborerons une méthode de calcul qui conduira, dans l'infrarouge lointain, à des résultats aisément comparables aux mesures effectuées par d'autres auteurs. Nous identifierons les zones du spectre dans lesquelles le milieu gazeux est transparent, puis nous discuterons l'évolution de la transmission en fonction de deux paramètres importants dans les mesures, l'altitude H_0 et l'angle de visée θ_0 .

V.1 - ANALYSE NUMERIQUE DU CALCUL DE LA TRANSMISSION SPECTRALE

La connaissance précise de la transmission spectrale dans l'atmosphère et dans l'infrarouge lointain est une donnée fondamentale qui intéresse aussi bien les astronomes, qui recherchent un milieu transparent pour observer les planètes et les étoiles, que les astrophysiciens qui cherchent à déterminer les divers paramètres du milieu stratosphérique, milieu encore très mal connu.

Dans l'atmosphère terrestre, les causes générales de l'absorption atmosphérique sont de deux ordres :

- L'absorption est due à la rotation et à la vibration des molécules des gaz constituant le milieu.

- La diffusion et l'extinction par les gouttelettes d'eau condensées et les poussières atmosphériques interviennent aux faibles altitudes.

Aux altitudes de la basse stratosphère (14,5 km) où nous effectuons nos calculs, la contribution des aérosols peut être totalement négligée, voir PEKER (68). Dans l'ouvrage de PEKER, il apparaît clairement que la réfraction atmosphérique ne perturbe que très faiblement le milieu stratosphérique. Ce phénomène ne sera donc pas considéré dans le modèle de la basse stratosphère que nous utiliserons.

Les constituants qui contribuent le plus fortement à l'opacité du milieu sont :

- La vapeur d'eau, ceci étant dû au fait que le coefficient d'absorption des raies spectrales est élevé ($10^5 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$) relativement à celui des autres constituants, par exemple à O_3 , qui vaut $10^2 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$.

- L'ozone par le nombre important des raies comprises entre 0 et 200 cm^{-1} .

Nous négligerons, sauf dans quelques cas particuliers, l'action des raies de O_2 qui sont en nombre très limité.

L'oxyde nitrique ne contribue pas à l'absorption, du fait que sa concentration est très faible (*voir courbe I-3*). Il en résulte que la partie importante de notre analyse de la transmission sera effectuée pour les deux constituants moléculaires H_2O et O_3 .

Le modèle d'atmosphère utilisé pour structurer ce calcul est basé sur la représentation de la *figure 1*.

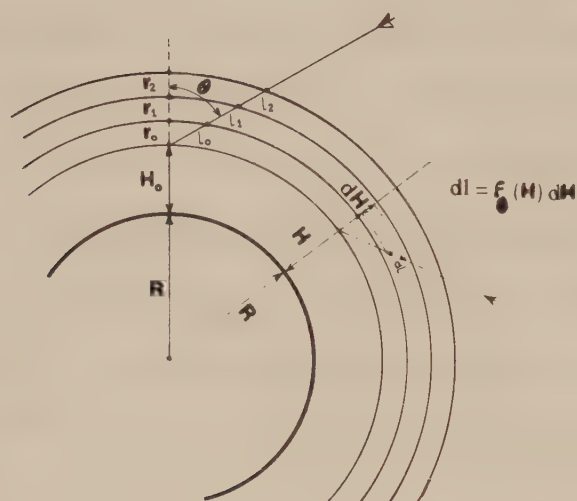


FIGURE 1 : MODÈLE GÉNÉRAL D'ATMOSPHÈRE UTILISÉ DANS LES CALCULS DE TRANSMISSION SPECTRALE.

R est le rayon de la terre, H_0 est l'altitude de mesure à partir de la surface de la terre, r_0 est l'épaisseur de la première couche, r est l'épaisseur des couches supérieures à 1. θ est l'angle défini par rapport à la verticale locale.

L'équation de la transmission établie dans le chapitre II (équation II-22) doit être précisée numériquement. Or, dans cette équation, nous ne pouvons pas considérer les valeurs de $K(\nu)$ et de ρ constantes tout au long du trajet optique, car ces valeurs sont fonction de la pression, de la température et de la concentration (courbes I.1 et I.3). Cette constatation nous conduit à exprimer l'équation de la transmission spectrale comme :

$$\tau_{H_0}(\nu) = \exp - \int_{H_0}^{\infty} K(\nu, P, T) \rho(\ell) d\ell \quad 1$$

équation dans laquelle H_0 est l'altitude où la mesure est effectuée (à l'aide d'un spectromètre) et ℓ la longueur du trajet optique dans le sens de l'observation.

La courbe (I.3) montre que la concentration $\rho(\ell)$ est variable le long du trajet optique, caractérisé par l'angle de mesure θ . Il s'ensuit qu'en introduisant ce paramètre et en effectuant un changement de variable sur ℓ conformément à la *figure 1*, tel que :

$$d\ell = f_{\theta}(H) dH \quad 2$$

Le calcul de la transmission spectrale se trouve facilité car on exprime alors les variables tels que T, P, ρ , suivant une direction fixe qui est celle de la verticale locale.

La fonction de pondération angulaire se calcule comme il suit :

$$(R+H)^2 = (R+H_0)^2 + \ell^2 + 2\ell (R+H_0) \cos \theta \quad 3$$

$$\ell = - (R+H_0) \cos \theta + \sqrt{(R+H)^2 - (R+H_0)^2 (1 - \cos^2 \theta)} \quad 3$$

$$d\ell = \frac{(R+H)}{\sqrt{(R+H)^2 - (R+H_0)^2 (1 - \cos^2 \theta)}} dH \quad 5$$

Cette expression est valable pour toutes les valeurs de $H \neq H_0$ et $\theta \neq \pi/2$. Avec le changement de variable (équation 2), l'équation 1 s'écrit :

$$\tau_{H_0, \theta}(\nu) = \exp - \int_{H_0}^{\infty} K(\nu, H) \rho(H) f_{\theta}(H) dH \quad 6$$

Dans notre hypothèse d'une symétrie sphérique de la terre, les valeurs de $P(H)$, $T(H)$ et $\rho(H)$ ne peuvent être représentées à partir des courbes (I.1 et I.3) par des fonctions simples, que pour des variations faibles de l'altitude (1 à 2 km). C'est la raison pour laquelle le milieu atmosphérique étudié a été divisé à partir de H_0 en un certain nombre de couches isothermes d'indice r . Ces couches sont comprises entre les altitudes limites H_r et H_{r+1} avec $r = 0, 1, \dots, p$. La température $T_r(H)$ étant égale à la température moyenne de la couche r . Il convient dès lors de représenter la transmission par :

$$\tau_{H_0, \theta}(\nu) = \exp - \left(\sum_{r=0}^{r=p} \int_{H_r}^{H_{r+1}} K_r(\nu, H) f_{\theta}(H) \rho_r(H) dH \right) \quad 7$$

En remplaçant $K_r(\nu, H)$ par sa valeur (équation IV-18) puis en sommant sur les q' raies sélectionnées par les tests (équation IV-21), nous pouvons écrire la transmission pour la couche r comme :

$$\tau_{H_0, \theta}(\nu) = \exp - \frac{10^5}{\pi} \left\{ \sum_{r=0}^{r=p} \int_{H_r}^{H_{r+1}} P_r(H) \rho_r(H) f_{\theta}(H) \left| \sum_{q'=0}^N \frac{S'_{q'}(T_r) \Delta' \nu_{q'}(T_r)}{(\nu - \nu_{q'})^2 + (\Delta' \nu_{q'}(T_r) P_r(H))^2} \right| \right\} \quad 8$$

Le calcul est effectué dans la couche d'indice r donc d'altitude H_r .
A cette altitude la pression atmosphérique est $P_r(H)$, la température $T_r(H)$ et la concentration d'un constituant $\rho_r(H)$.

Les calculs du chapitre précédent ont permis de sélectionner dans l'intervalle spectral $\nu_A - \nu_B$ les raies d'indice q' . Pour ces raies nous avons exprimé $S'_{q'}$, et $\Delta \nu_{q'}$. Ces grandeurs étant fonction de la température, nous les avons notées $S'_{q'}(T_r)$ et $\Delta \nu_{q'}(T_r)$.

A partir de l'équation 8 le calcul numérique effectué sur ordinateur 10 070 est organisé comme il suit :

a) entrée des données

Les grandeurs caractérisant les raies de H_2O , O_3 , O_2 et NO sont introduites dans le programme sous la forme de cartes perforées. Sur chacune des cartes, nous trouvons :

$$\nu_q, E_q, S'_q(300), \Delta \nu_q(1,300), m_q$$

Les paramètres inhérents aux conditions choisies pour effectuer le calcul du spectre de la transmission dans la basse stratosphère sont définis et introduits sous la forme de cartes perforées. Nous trouvons :

- l'angle de visée θ
- l'altitude de mesure H_0 (pour la couche la plus basse)
- l'épaisseur de la première couche
- l'épaisseur des couches d'indice supérieur $r \geq 1$
- l'évolution de la pression couche par couche $P_0(H), P_1(H) \dots P_p(H)$
- la température moyenne de chacune des couches $T_0(H), T_1(H) \dots T_p(H)$

- la concentration de chaque constituant pour chaque couche, soit :

$\rho_0(H)$, $\rho_1(H)$ $\rho_p(H)$ pour H_2O

$\rho_0(H)$, $\rho_1(H)$ $\rho_p(H)$ pour O_3

$\rho_0(H)$, $\rho_1(H)$ $\rho_p(H)$ pour NO

· · ·
· · ·
· · ·

L'épaisseur des couches est définie à priori comme :

$e_0 = 1$ km et $e_r = 2$ km lorsque $1 \leq r \leq p$.

L'influence de la première couche étant fondamentale dans le calcul pour les angles de visée voisins de $\theta=90^\circ$, nous avons choisi pour $\theta > 80^\circ$ une épaisseur de la première couche égale à 0,5 km. Ce choix augmente la précision du résultat mais aussi la durée du calcul machine. Entre ces deux options, il est nécessaire d'adopter un compromis.

b) Déroulement du programme

L'organigramme est représenté en *Annexe (I)*, nous allons le commenter :

- Le calcul de la transmission $\tau(\nu)$ est effectué pour tous les nombres d'onde du spectre par portions de celui-ci. Ces portions sont limitées par deux nombres d'onde ν_A et ν_B . Ce découpage permet de fractionner le temps de calcul machine qui atteint plusieurs heures pour l'ensemble du spectre.

- Pour chacune des raies ainsi sélectionnée (nouvel indice q') le programme effectue le calcul de $v_{inf.}$ et de $v_{sup.}$ (limite de l'influence des ailes des raies).

- Ces opérations ayant été détaillées en IV.2.1, nous ne les développerons pas dans ce paragraphe.

- Les grandeurs S'_q , et $\Delta'v_q$, sont des fonctions de la température comme le montre les équations. Cette température étant définie couche par couche, elle est notée Tr , le programme effectue alors le calcul de $S'_q(Tr)$ et $\Delta'v_q(Tr)$.

A ce stade des opérations, toutes les grandeurs qui entrent dans l'équation 8 sont connues, pour chaque couche de la basse stratosphère et pour chaque constituant.

En appelant un sous-programme, l'ordinateur effectue l'intégration numérique de l'équation 8 par la méthode de SIMPSON. Le nombre de points d'intégration est égal à 10 pour chaque couche, lorsque θ est inférieur à 80° ; au delà de cet angle, il est choisi égal à 20 pour la première couche qui est prépondérante et à 10 pour les couches supérieures.

Nous avons vérifié numériquement que la contribution à la valeur exacte de la transmission des couches extérieures (situées à une altitude supérieure à H_p) était de 5% au maximum, ce résultat étant variable avec l'angle de visée. Par exemple, dans les résultats présentés (*figures 2 à 8*), où le calcul de la transmission est effectué à 16 km, les couches extérieures (supérieures à l'altitude de 35 km) n'ont modifié le résultat que de 4%, alors que θ était égal à 0 degré (cas le plus défavorable).

c) Choix d'un nouvel angle de visée.

Le choix d'un nouvel angle de visée ne change rien à la méthode, donc au programme. De ce fait, le calcul peut être effectué pour 2, 3, 4 angles de visée, entre $\theta=0$ (zénith) et $\theta = 89^{\circ}50'$. Au voisinage de $\theta = \frac{\pi}{2}$, la fonction $f_{\theta}(H)$ diverge. Seule une méthode d'approximation permettrait d'obtenir la transmission spectrale pour un pointage parfaitement calibré à 90° . A l'heure actuelle, la précision du pointage des spectromètres embarqués sur les supersoniques est de l'ordre de 0,1 degré. Nos calculs sont effectués à 0,01 degré ce qui justifie amplement nos résultats en fonction de ce paramètre de mesure.

d) Choix d'une nouvelle altitude.

Un changement de l'altitude de mesure nécessite un nouveau découpage des couches, le nombre de celles-ci restant invariant. Ces découpages réalisés, le calcul peut être effectué successivement à plusieurs altitudes.

V.2 - RESULTATS OBTENUS

Nous avons d'abord cherché à comparer nos résultats de calcul aux résultats expérimentaux publiés, afin de discuter l'analyse théorique et la programmation du calcul de la transmission spectrale.

Nous avons ensuite analysé la transmission de la vapeur d'eau et de l'ozone dans la gamme $10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. Puis nous avons étudié l'influence de l'altitude et de l'angle de visée sur la transmission globale.

V.2.1 - Comparaison entre le spectre calculé et le spectre mesuré

Nous avons comparé le spectre calculé (*figure 1-a*), au spectre mesuré par EDDY et autres (69) (*figure 1-b*). Les spectres de cette figure ont la même gamme spectrale mais le spectre de la *figure 1-a* est dilaté.

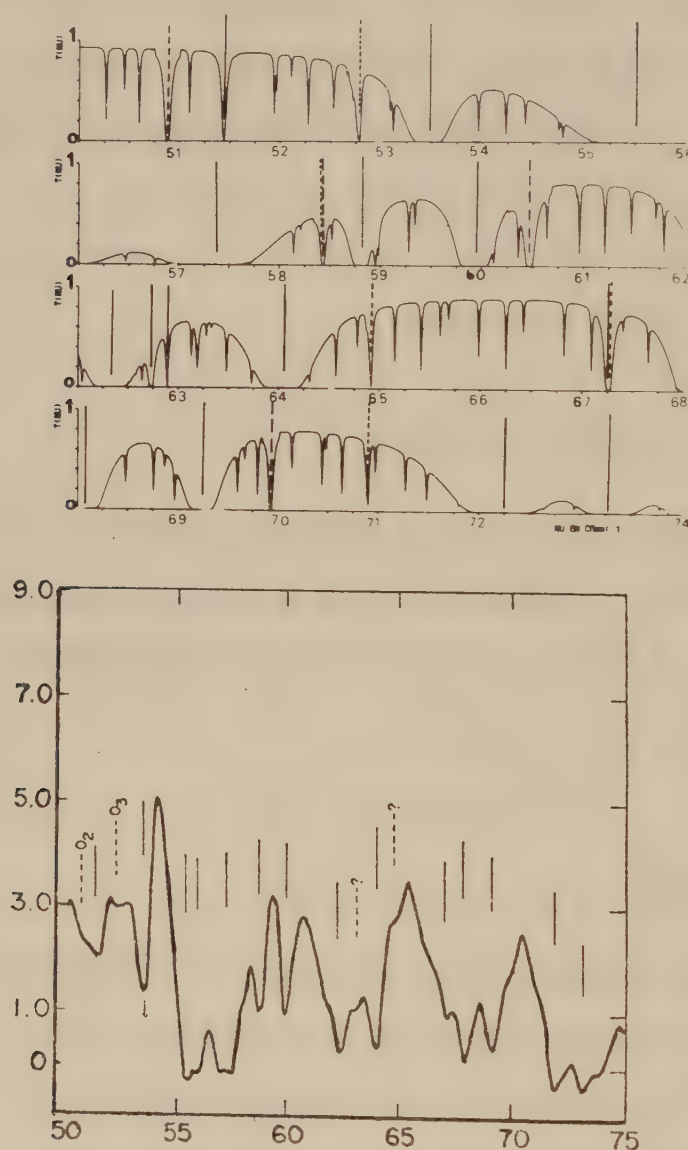


FIGURE 1 : TRANSMISSION SPECTRALE DE $H_2O + O_2 + O_3$

Sur le spectre mesuré (b), les raies sont notées O_2 et O_3 les raies de H_2O sont représentées par un trait continu.

Sur le spectre calculé (a), les tirets correspondent à O_2 , les pointillés à O_3 et les traits continus à H_2O .

Pour effectuer la comparaison, nous avons adopté des paramètres de calcul peu différents de ceux qui avaient été observés au cours des mesures, soit :

$$H_0 = 12 \text{ km} ; P_0 = 0,191 \text{ atm.} ; T_0 = 216,6 \text{ K} ; \theta = 65^\circ$$

La résolution de l'appareil étant de $0,2 \text{ cm}^{-1}$, il en résulte que les raies des constituants tels que O_2 ou O_3 observables sur le spectre théorique (pas de calcul $0,01 \text{ cm}^{-1}$) sont confondues dans le spectre mesuré avec des raies de H_2O . Les raies inconnues dans le spectre mesuré (point d'interrogation) peuvent être attribuées à des constituants dès que l'on dispose du spectre théorique (voir table 1).

$\nu \text{ cm}^{-1}$	50.88	51.4	52.77	53.45	57.3	58.4	58.8	59.9	60.45
observed lines	O_2	H_2O	O_3	H_2O	H_2O	O_2+O_3	H_2O	H_2O	O_2
measured lines	O_2+H_2O	H_2O	O_3	H_2O	H_2O	?	H_2O	H_2O	?

$\nu \text{ cm}^{-1}$	62.3	63.25	66.	67.25	68.1	69.25	69.91	70.85	72.25
observed lines	H_2O	H_2O	H_2O+O_3	H_2O+O_3	H_2O	H_2O	O_2	O_3	H_2O
measured lines	H_2O	?	?	H_2O	H_2O	H_2O	?	?	H_2O

TABLE 1 : COMPARAISON ENTRE LES RAIES DES SPECTRES MESURÉ ET CALCULÉ .

a) Analyse de la transmission

Un milieu est totalement opaque quand $\tau(\nu)=0$, il est absolument transparent quand $\tau(\nu)=1$. Sur le spectre théorique ces deux cas sont observés, par exemple la raie à 50,88 varie de 0,9 à 0 . Il n'en va pas de même pour le spectre mesuré, car, si $\tau(\nu)=0$ pour les raies les plus fortes de H_2O (région $55,5$ à 57 cm^{-1}), $\tau(\nu)$ n'est jamais égal à 1, c'est-à-dire que le milieu observé n'est jamais transparent.

Nous pensons que la bonne interprétation est celle qui résulte du spectre théorique. En effet, le spectromètre mesure une différence de température caractéristique d'une énergie pour un nombre d'onde donné. Cette différence est celle qui existe entre l'appareil et le milieu extérieur. Or, au cours de l'expérience, la température de la source est mal connue d'une part et l'on ne peut s'affranchir de la température de l'appareil d'autre part. Il en résulte que l'étalonnage de la grandeur absolue de la transmission spectrale est difficile à réaliser.

b) Analyse des fenêtres de transmission

L'identification des fenêtres spectrales entre les deux spectres est parfaitement vérifiée dans les zones $55-57,5 \text{ cm}^{-1}$ et $72-74 \text{ cm}^{-1}$.

Raies de transmission

En ce qui concerne H_2O , la transmission spectrale est comparable pour les deux spectres. Pour les fortes raies le milieu devient totalement opaque ($\tau(\nu)=0$). Par contre, la raie de O_2 située à $50,88 \text{ cm}^{-1}$ conduit à $\tau(\nu)=0,25$ dans le spectre mesuré et à $\tau(\nu)=0$ dans le spectre calculé. Ceci nous conduit à dire que notre hypothèse, en ce qui concerne la concentration relative de O_2 par rapport à H_2O , est mauvaise. Il semble que nous ayons adopté une valeur de O_2 trop élevée, ou une valeur de H_2O trop faible, ceci sera discuté dans le paragraphe VI-4.

C) Comparaison entre les raies des spectres d'absorption et de transmission

Si nous comparons les spectres des coefficients d'absorption *figure (IV-3)* pour la zone spectrale considérée au spectre de la transmission *figure (1-a)*, nous constatons que de nombreuses raies d'ozone

ont disparu dans le spectre (*figure 1-a*). Ceci est imputable à l'altitude de mesure 12 km, altitude à laquelle la concentration de O_3 est faible, voir la *figure 1-3* (distribution des concentrations en fonction de l'altitude).

V.3 - ANALYSE SPECTRALE DE LA TRANSMISSION DE H_2O et O_3

Les spectres des (*figures 2-8*) ont été calculés pour une altitude d'observation de 16 km (la pression atmosphérique est égale à 0,1 atm. et la température est voisine de 217 K à cette altitude), et pour deux angles de visée ($\theta = 0^\circ$ et $\theta \approx 90^\circ$), en considérant dix couches atmosphériques comprises entre 16 et 35 km d'altitude.

On remarquera sur ces figures que, dans certaines régions spectrales, les courbes de transmission de ($H_2O + O_3$) sont d'interprétation malaisée. Seule la comparaison des spectres de transmission de H_2O et ($H_2O + O_3$) permettra d'isoler les raies de ces deux constituants ; c'est la raison pour laquelle on présentera successivement, pour chaque domaine spectral étudié, ces deux spectres.

Les courbes de la transmission spectrale sont représentées en tirets pour un angle de visée nul et en trait continu pour un angle de visée de l'ordre de 90° .

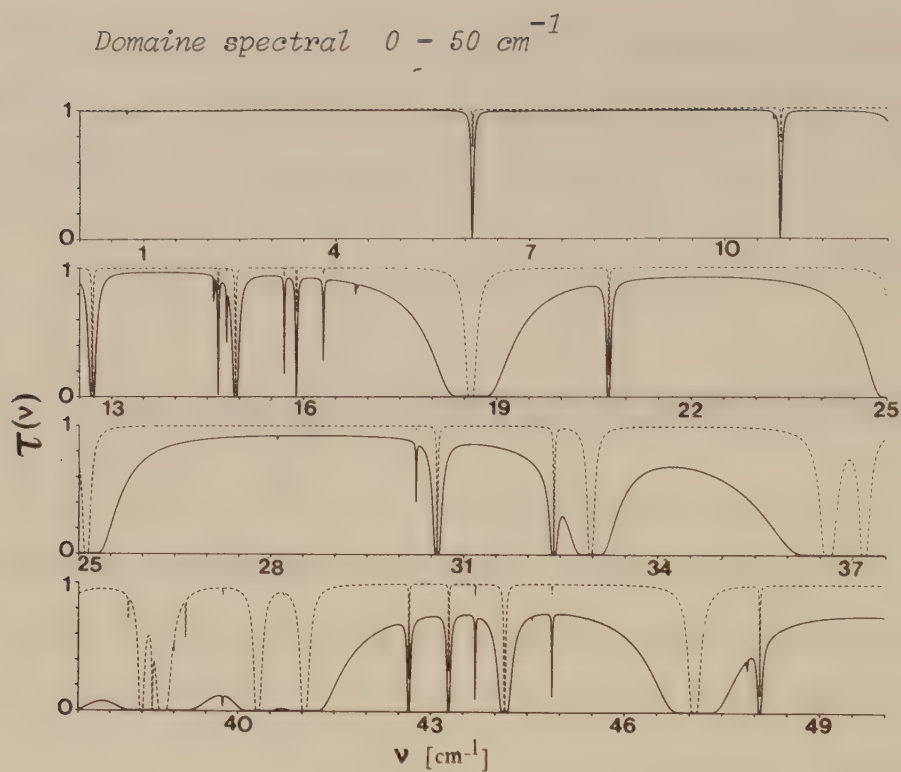


FIGURE 2 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H₂O

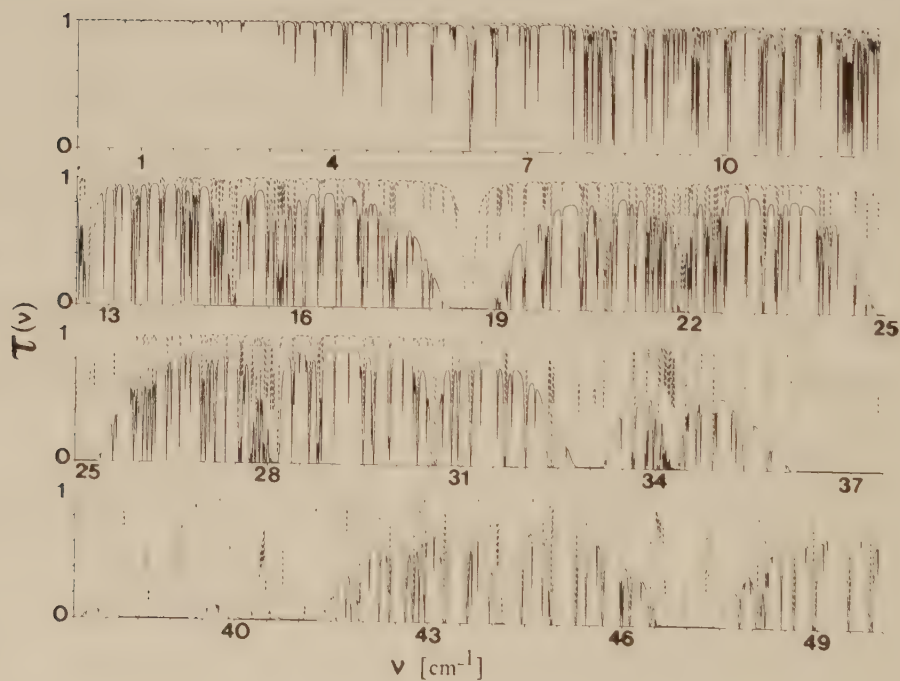


FIGURE 3 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H₂O ET O₃

On constate que, pour un angle de visée nul, seuls les groupes les plus importants de raies d'ozone peuvent être observés. Lorsque la visée est effectuée à l'horizontale, les raies d'ozone perturbent de façon importante le spectre de transmission de la vapeur d'eau. En dehors de la gamme $36-42 \text{ cm}^{-1}$, celle-ci présente généralement une transmission forte.

Domaine spectral $50^\circ - 100 \text{ cm}^{-1}$

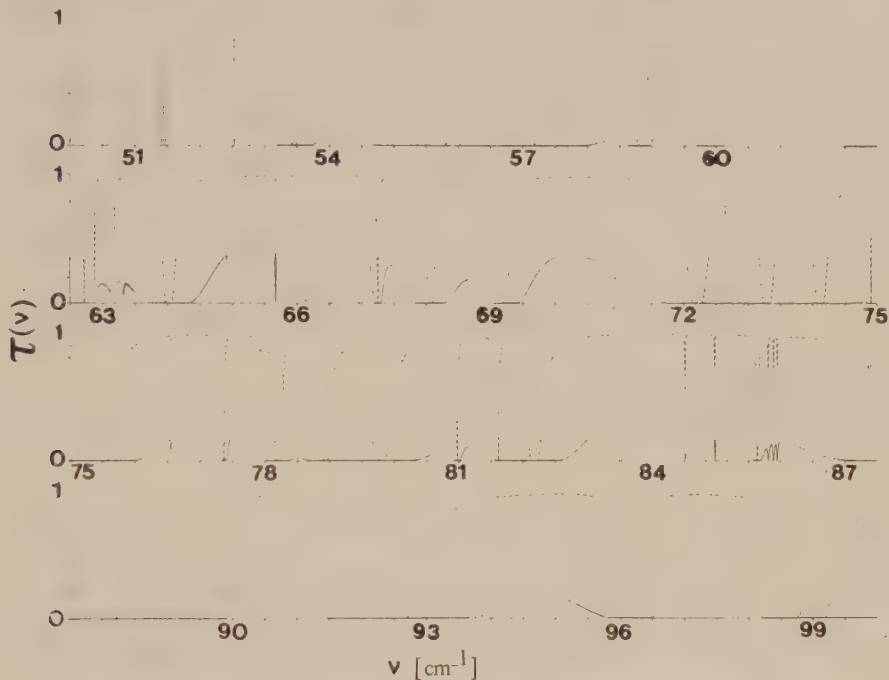


FIGURE 4 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O

Dans ce domaine spectral, pour une visée horizontale, une forte absorption due à la vapeur d'eau rend particulièrement difficile une mesure éventuelle des raies d'ozone. Pour un angle de visée nul, la vapeur d'eau présente de nombreuses fenêtres de transmission spectrale, dans lesquelles on note la présence de la plupart des raies d'ozone précédemment étudiées (*chapitre IV*). néanmoins ce type d'observation ($\theta=0^\circ$) diminue leurs largeurs à mi-hauteur et, de ce fait, réduit la possibilité de les identifier dans un spectre mesuré.

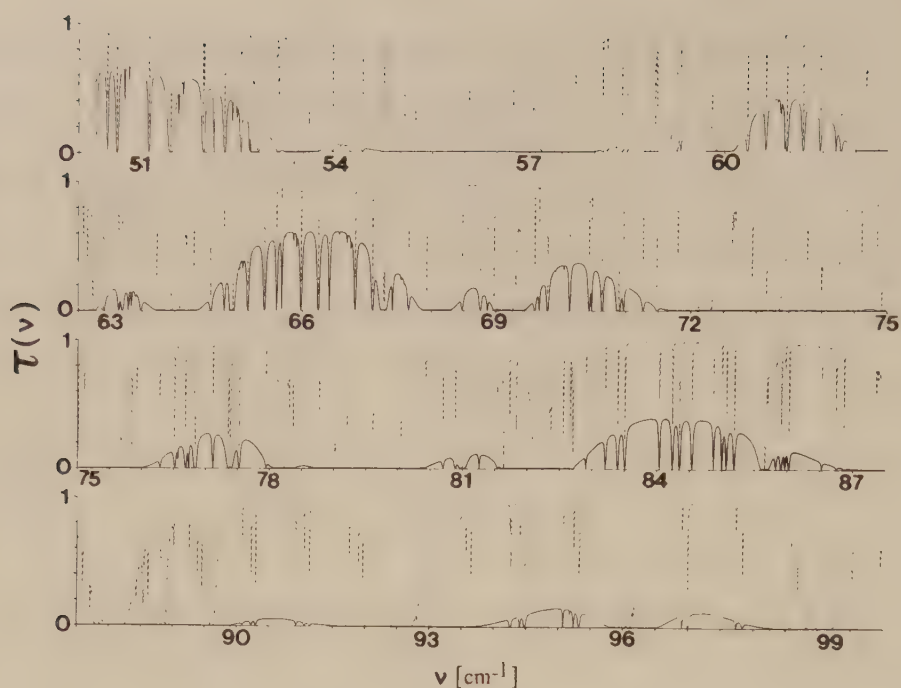


FIGURE 5 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3

Domaine spectral 100 - 150 cm^{-1}

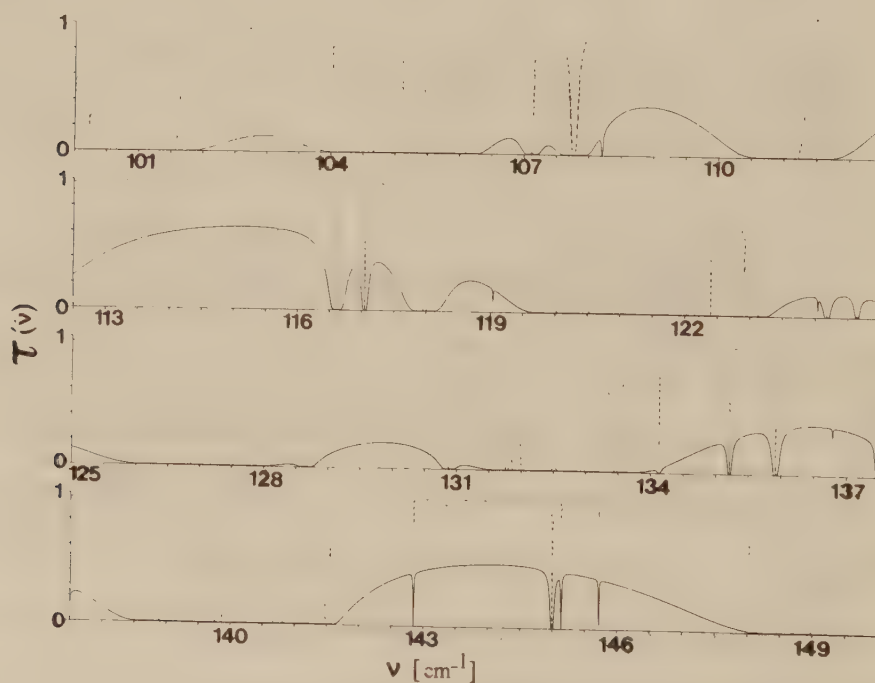


FIGURE 6 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O

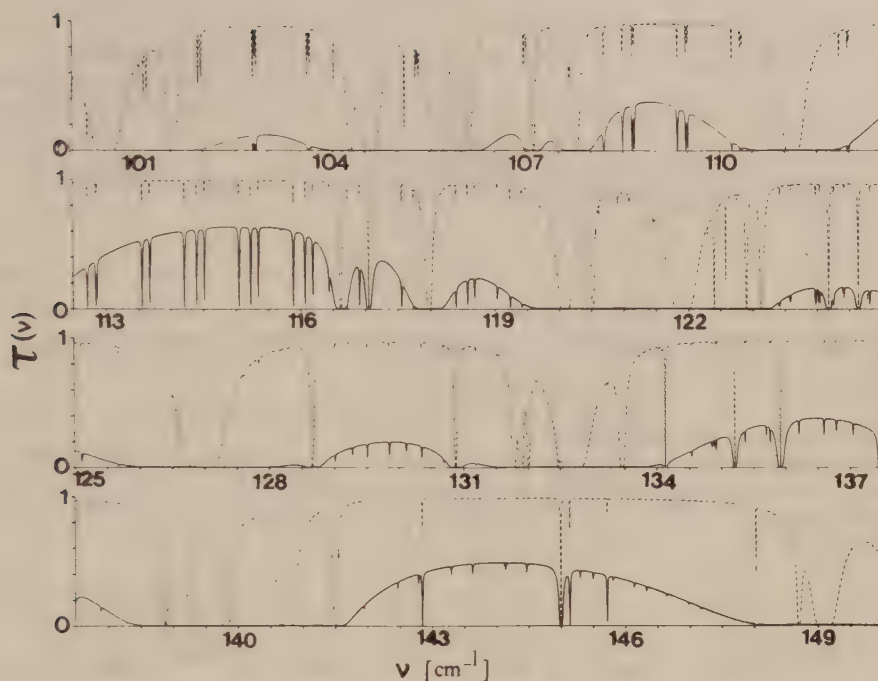


FIGURE 7 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3

Les raies d'ozone sont très faibles et seules les raies faibles de vapeur d'eau peuvent être caractérisées dans le spectre lorsque θ est égal à 0° . Pour $\theta \approx 90^\circ$, on distingue les raies fines d'ozone dans certaines fenêtres de transmission spectrale (par exemple entre $113 - 116 \text{ cm}^{-1}$).

Domaine spectral $150 - 200 \text{ cm}^{-1}$

Le seul spectre présenté est celui de H_2O et O_3 dans lequel aucune raie d'ozone n'apparaît, confirmant ainsi les prévisions établies dans l'étude des coefficients d'absorption de H_2O et O_3 . On notera d'autre part la présence de quelques fenêtres de transmission spectrale relativement élevée (0,6), lorsque l'angle de visée est voisin de l'horizontale.

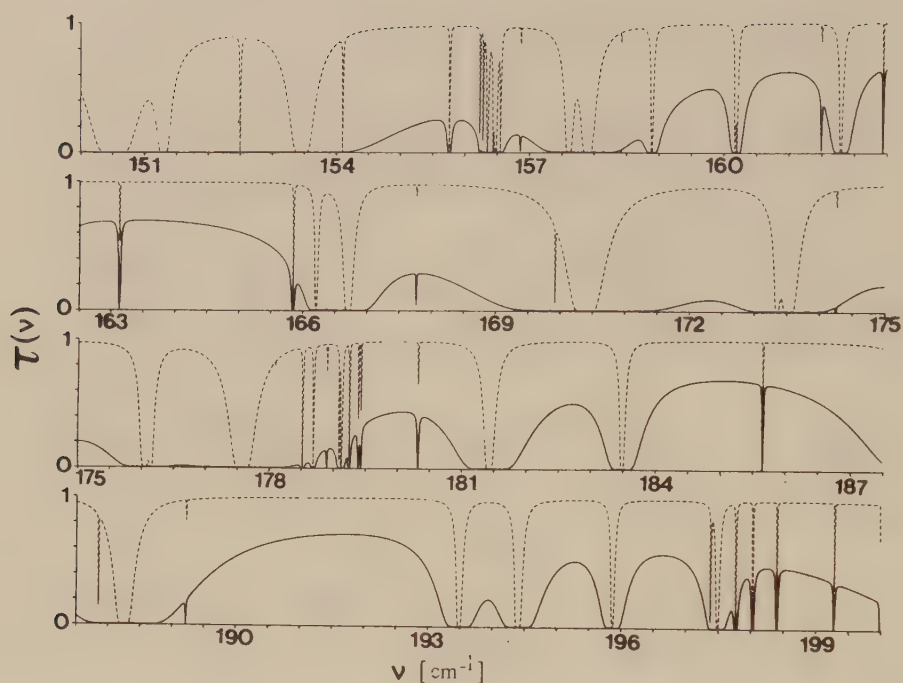


FIGURE 8 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3

Remarque d'ordre général : On notera que l'enveloppe spectrale de la transmission de H_2O et O_3 résulte principalement des raies les plus fortes de H_2O . Ainsi, la contribution des raies d'ozone à cette enveloppe moyenne représente seulement 1 à 2% de la transmission globale dans la gamme spectrale $50 - 150 \text{ cm}^{-1}$.

On analysera à présent ces résultats en fonction de deux objectifs : la recherche des fenêtres de transmission spectrale et l'identification des raies intenses (ou groupes de raies) d'ozone.

$\theta = 0^\circ$		$\theta = 89^\circ 50'$	
ν (cm^{-1})	Commentaires (évaluation de $\mathcal{T}(\nu)$)	ν (cm^{-1})	Commentaires
10-50	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 1$ sauf : - Dans les régions de raies fortes de H_2O . (18,6 cm^{-1} ; 25,1 cm^{-1} ...) - Dans les régions caractérisées par un grand nombre de raies d'ozone : 27,6-28,1 cm^{-1} 34-34,4 cm^{-1} 46,4-46,6 cm^{-1}	8,3-8,8	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,9$
		10,1-10,6	
		11,1-11,8	
		12,8-14,6	
		15,1-15,4	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,8$
		16-17,4	
		17,5-17,8	
		19,5-20,4	
		22,6-24,5	nombreuses raies de O_3
		26,3-26,9	
		27,2-27,5	
		28,2-30,4	
		30,7-32,2	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,9$
		34,5-35,2	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,9$ nombreuses raies de O_3
50-100	Les raies de H_2O sont fortes. De nombreuses fenêtres subsistent ou $\mathcal{T}(\nu) \simeq 1$: 64,5-68 cm^{-1} 82,5-87,5 cm^{-1}	42-43,8	- 0,7 -
		44,5-45,9	- 0,6 -
		48,3-49,7	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,7$ -
		50-52	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,5$ raies de O_3 fortes
		65,5-67	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,6$ -
100-150	Fortes raies de H_2O . Les principales fenêtres ou $\mathcal{T}(\nu) \simeq 1$ sont : 111,5-116,5 cm^{-1} 133,5-138,5 cm^{-1} 141,6-148,5 cm^{-1}	113,5-116,2	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,6$ raies de O_3
		143- 145	- 0,5 raies de O_3 très faibles
		159,3-160	$\mathcal{T}(\nu) \simeq 0,5$
		160,4-161,5	- 0,6
		162,2-165,5	- 0,7
		179,5-180,5	- 0,5 + raie forte de H_2O
		182,2-183	- 0,5
		184-186,6	- 0,7 + raie forte de H_2O
		190-192,8	- 0,7
		195-195,5	- 0,5
		196,2-197,2	- 0,6
		198-198,7	- 0,5 + raies fortes de H_2O
150-200	Présence de quelques fenêtres spectrales 183,6-188 cm^{-1} 188,5-193,4 cm^{-1}	183,6-188	
		188,5-193,4	

TABLEAU 2 : FENETRES DE TRANSMISSION SPECTRALE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

V.3.1 - Recherche des fenêtres de transmission spectrale

On définira une fenêtre de transmission spectrale (ou fenêtre spectralé) comme une zone du spectre dans laquelle la transmission $\tau(\nu)$ est supérieure à 50% et le nombre de raies d'ozone faible. Les fenêtres spectrales ainsi définies sont commentées dans le *tableau 2*.

V.3.2 - Identification des raies de l'ozone

Nous avons utilisé, dans le *tableau 3*, une largeur à mi-hauteur minimum $\Delta\nu_1 = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour définir les raies intenses (ou groupes de raies) d'ozone. Celles-ci sont caractérisées par $\Delta\tau(\nu)$, représentant la transmission totale au centre de la raie, considérée à un nombre d'onde ν .

V.4 - ETUDE DE LA TRANSMISSION ATMOSPHERIQUE EN FONCTION DE L'ANGLE DE VISEE

Nous avons choisi la même altitude (23 km) que dans l'étude des coefficients d'absorption (chapitre IV). Les spectres sont calculés entre 50 et 74 cm^{-1} pour des angles de visée ($\theta=0^\circ$ et $\theta \approx 90^\circ$), en considérant huit couches atmosphériques comprises entre 23 et 38 km. Lorsque l'angle de visée est voisin de zéro, le trajet optique devenant égal à l'épaisseur de la couche, il est nécessaire de prendre en considération le plus grand nombre de couches atmosphériques, car l'influence des couches supérieures n'est pas négligeable. Celle-ci le devient à un angle de visée voisin de l'horizontale puisque la contribution de la première couche est prépondérante; dans ce cas, en effet, lorsque l'épaisseur de la première couche est de 1 km, le trajet optique dans celle-ci est d'environ 110 km.

Les courbes des figures 9-11, sont représentées en tirets pour un angle de visée nul et en trait continu pour un angle de visée voisin de l'horizontale.

$\theta = 0^\circ$			$\theta = 89^\circ 50'$		
ν (cm^{-1})	$\Delta T(\nu)$	Commentaires	ν (cm^{-1})	$\Delta T(\nu)$	Commentaires
21,8	0,7	groupe de raies O_3 (4)	10,8	0,5	groupe de raies de O_3 (2)
			11,9	0,3	- (6)
			15,7	0,6	- (4)
			17,4	0,4	- (5)
			19,7	0,4	raies O_3 faibles
			20,3	0,8	-
			21,4-21,6	0,4	-
			21,8-22	0,8	absorption totale par O_3
			22,3-22,5	0,4	nombreuses raies faibles de O_3
			23,2	0,8	-
28-28,1	0,6	groupe de raies O_3 (8)	27,55	0,7	-
			27,8-28,2	0,8	absorption totale par O_3
			28,8	0,7	groupe de raies de O_3
			29,7-30	0,6	raies faibles de O_3
			30-32,5	0,6	-
34,2-34,4	0,5	groupe de raies O_3 (12)	33,9-34,5	0,6	absorption totale par O_3
40,4-40,6	0,4	groupe de raies O_3 (10)	36-41,5		milieu opaque par H_2O
46,5-46,6	0,5	groupe de raies O_3 (7)	43,2	0,6	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$
			44,9	0,6	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$
			48,6	0,6	
			48,92	0,6	groupe de raies de O_3 (2)
			49,85	0,6	- (3)
52,6-52,8	1	absorption totale par O_3	50-52,3	0,6	nombreuses raies de O_3 faibles
53-64	0,6	raies faibles de O_3	52,6-52,8	0,2	absorption totale par O_3
			64,5-67	0,5	nombreuses raies faibles de O_3
64,85	1	-	64,85	0,2	absorption totale par O_3
			70,4	0,3	
70,8	0,9	raie O_3 faible	70,8	0,2	
			113,5-115,8	0,5	nombreuses raies faibles de O_3

TABLEAU 3 : IDENTIFICATION DES RAIES D'OZONE (LE NOMBRE DE RAIES INCLUES DANS UN GROUPE EST INDIQUE ENTRE PARENTHESES)

V.4.1 - Influence de l'angle de visée sur les raies de vapeur d'eau

On constate tout d'abord que, en dehors de certaines bandes étroites, l'absorption est pratiquement négligeable à un angle de visée nul. Lorsque θ est voisin de 90° , elle est essentiellement variable dans le spectre en fonction de la proximité des raies les plus fortes de H_2O .

Par exemple, la raie de H_2O située à $53,45 \text{ cm}^{-1}$ définit une transmission voisine de 0,9 entre 52 et 53 cm^{-1} ; par contre, entre $53,75$ et $54,75 \text{ cm}^{-1}$ cette raie et celles situées à $55,42$ et $55,65 \text{ cm}^{-1}$ contribuent à une transmission de l'ordre de 0,7.

La comparaison de ces deux spectres ($\theta=0^\circ$ et $\theta\approx 90^\circ$) montre que l'identification des raies faibles nécessite une visée horizontale. Pour un angle de visée verticale, ces raies faibles n'apparaissent plus ; on le note, par exemple, pour les raies de vapeur d'eau centrées à $56,52 \text{ cm}^{-1}$; $64,35 \text{ cm}^{-1}$ et $65,03 \text{ cm}^{-1}$.

D'autre part, la différenciation des raies intenses de vapeur d'eau relativement proches les unes des autres exige une visée à la verticale. C'est le cas de deux raies centrées à $59,87$ et $59,95 \text{ cm}^{-1}$ confondues dans un même motif spectral à $\theta\approx 90^\circ$.

Les largeurs à mi-hauteur des raies saturées de vapeur d'eau varient considérablement avec l'angle de visée, comme on peut l'observer sur la raie centrée à $64,05 \text{ cm}^{-1}$. Celle-ci présente des largeurs à mi-hauteur $\Delta\nu_1$ respectivement égales à $0,12$ et $0,6 \text{ cm}^{-1}$, à $\theta=0^\circ$ et $\theta\approx 90^\circ$.

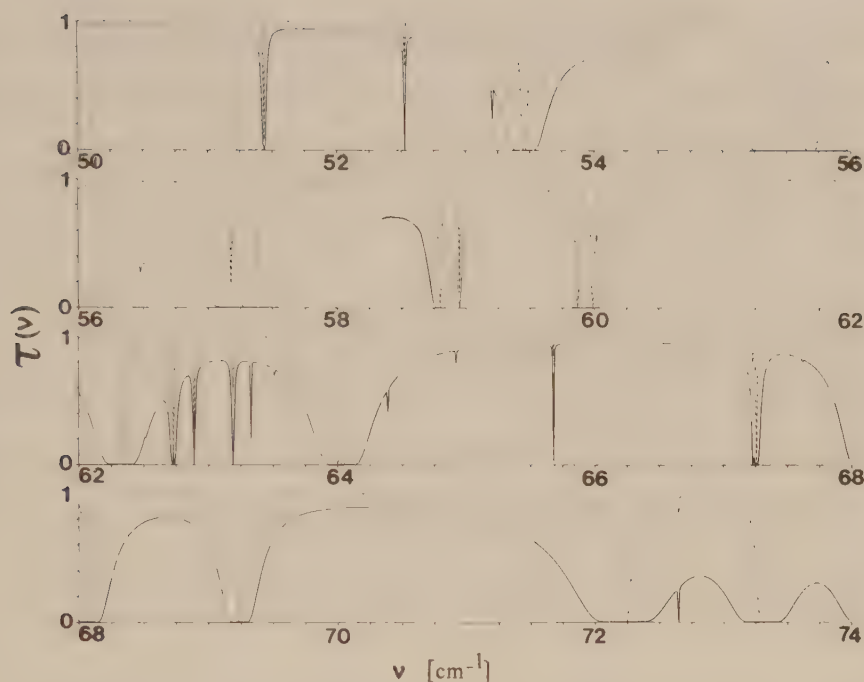


FIGURE 9 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O

V.4.2 - Influence de l'angle de visée sur les fenêtres spectrales de H_2O

Le milieu est pratiquement transparent lorsque θ est égal à 0° , sauf dans les régions où existent des raies fortes de H_2O . Lorsque θ est voisin de $\pi/2$, celles-ci finissent par produire une absorption totale du rayonnement infrarouge. Ainsi, les deux raies centrées à $72,25$ et $73,30 \text{ cm}^{-1}$ déterminent dans une zone spectrale comprise entre 72 et 74 cm^{-1} , une transmission pratiquement nulle. Néanmoins, il subsiste de nombreuses fenêtres spectrales, à l'altitude, relativement élevée, que nous avons considérée.

V.4.3 - Influence de l'angle de visée sur la transmission spectrale de l'ozone.

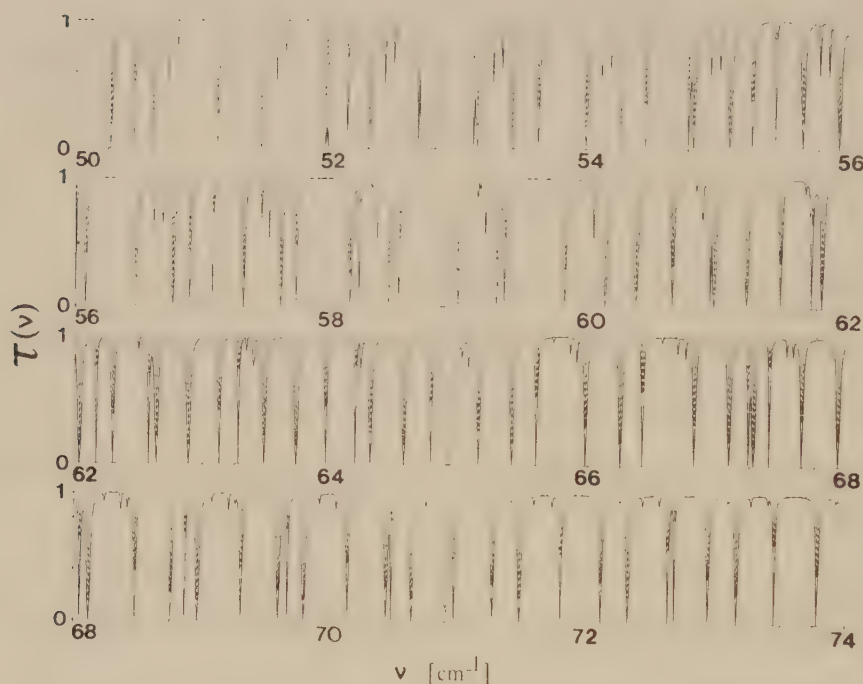


FIGURE 10 : TRANSMISSION SPECTRALE DE O_3

L'influence de l'angle de visée sur la transmission spectrale de l'ozone est relativement faible.

Lorsque θ varie de 0 à 90° , la largeur à mi-hauteur moyenne des raies situées au voisinage de $52,75 \text{ cm}^{-1}$, $58,85 \text{ cm}^{-1}$, $64,85 \text{ cm}^{-1}$ et $70,80 \text{ cm}^{-1}$ est modifiée seulement par un facteur 2.

V.4.4 - Influence de l'angle de visée sur la transmission globale de H_2O et O_3 :

Trois des quatre raies fortes d'ozone précédemment citées sont observables quel que soit l'angle de visée (*figure 11*) ; celle centrée à $58,85 \text{ cm}^{-1}$ est confondue avec la raie de vapeur d'eau centrée à $58,80 \text{ cm}^{-1}$, lorsque θ est voisin de 90° . Ces deux raies peuvent cependant être identifiées séparément lorsque l'angle de visée est nul.

L'enveloppe spectrale définie par les raies de vapeur d'eau est peu modifiée par celles de l'ozone ; par contre la transparence des fenêtres spectrales est particulièrement altérée par la présence de ces dernières pour un angle de visée horizontale.

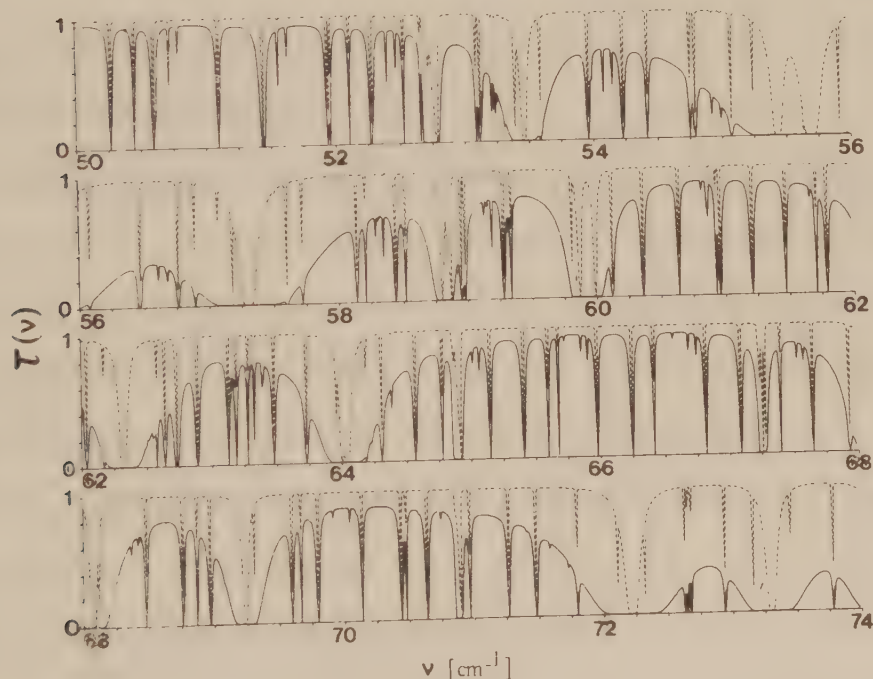


FIGURE 11 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3

V.5 - ETUDE DE LA TRANSMISSION ATMOSPHERIQUE DE H_2O et O_3 EN FONCTION DE L'ALTITUDE.

Pour effectuer cette étude, nous avons calculé la transmission atmosphérique de ($H_2O + O_3$) à deux angles de visée ($\theta=0^\circ$ et $\theta=90^\circ$) à 16, 18 et 23 km dans la gamme spectrale $50 - 74 \text{ cm}^{-1}$. Pour l'altitude de 18 km, nous avons considéré neuf couches atmosphériques situées entre 18 et 35 km d'altitude.

Les courbes, présentées sur les *figures 12 et 13*, sont en traits discontinus pour l'altitude de 16 km, en tirets pour 18 km et en traits continus pour 23 km.

V.5.1 - Evolution des raies d'absorption de H_2O et O_3 en fonction de l'altitude.

L'analyse de ces spectres montre en particulier qu'à $\theta \approx 90^\circ$ et aux altitudes voisines de 23 km, les raies d'ozone sont identifiables dans le spectre, tandis qu'aux faibles altitudes, elles disparaissent, confondues avec les raies intenses de vapeur d'eau. Il en résulte que, pour caractériser une raie forte d'un constituant, les mesures atmosphériques correspondantes doivent de préférence être réalisées à des angles de visée compris entre 60° et 80° aux altitudes élevées (supérieures à 20 km). Lorsque les mesures sont réalisées aux faibles altitudes (inférieures à 15 km), un angle de visée compris entre 0 et 20° est nécessaire pour éviter que la raie étudiée ne disparaisse confondue avec celles de la vapeur d'eau.

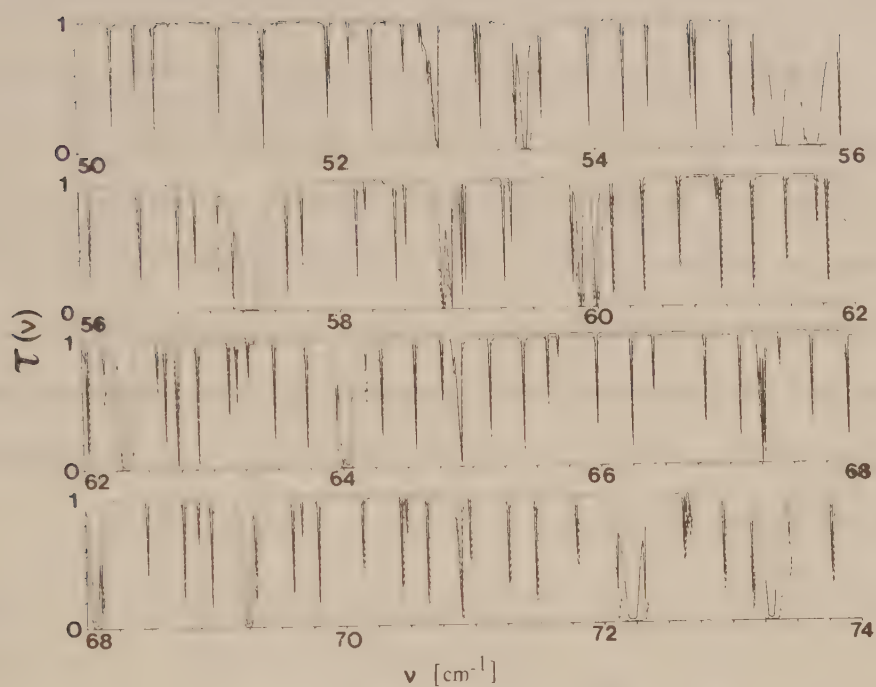


FIGURE 12 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3 , à $(\theta=0^\circ)$

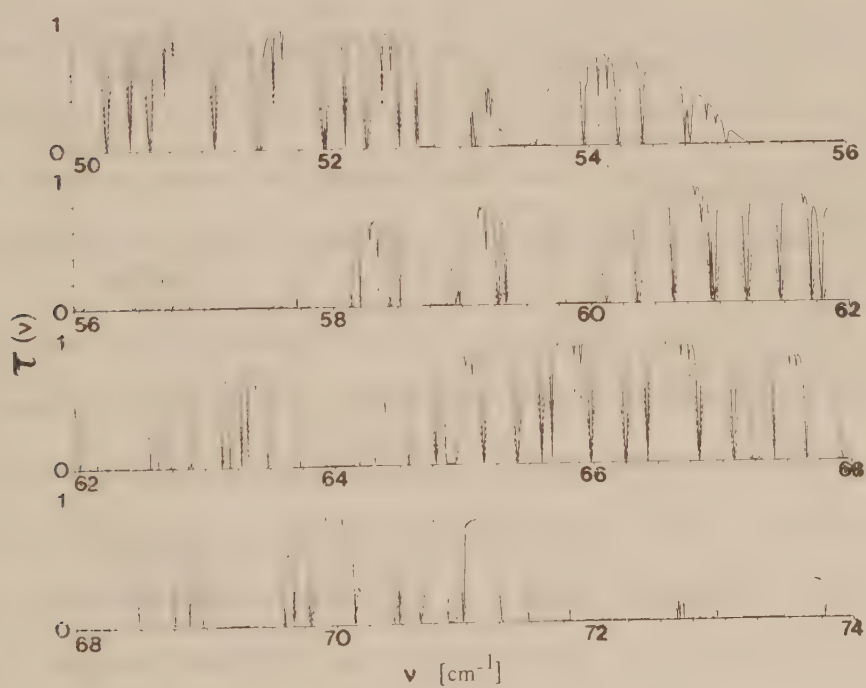


FIGURE 13 : TRANSMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3 à $(\theta \approx 90^\circ)$

V.5.2 - Evolution des fenêtres spectrales en fonction de l'altitude

La qualité des fenêtres spectrales dans la basse stratosphère est peu sensible à la variation d'altitude lorsque l'angle de visée est nul. Il n'en est plus de même lorsque ce dernier est voisin de l'horizontale, comme le montre la *figure 13*. Une telle visée illustre très bien l'influence de la concentration du milieu ; on remarquera en effet que, dans ce cas, la première couche atmosphérique est fondamentale et que l'on n'observe pratiquement, à ces trois altitudes, que la transmission de la première couche du milieu.

Par exemple, dans la région spectrale $60 - 62 \text{ cm}^{-1*}$

$\tau(\nu)$ est égal à 0,4 à 16 km

$\tau(\nu)$ est égal à 0,6 à 18 km

$\tau(\nu)$ est égal à 0,8 à 23 km

Par suite, on notera que la transmission spectrale varie de 40% lorsque l'altitude varie de 2 km ; il en résulte qu'il existe une possibilité immédiate d'évaluer approximativement la concentration de la vapeur d'eau en fonction de l'altitude dans une telle région spectrale.

Les calculs de transmission atmosphérique de la vapeur d'eau et de l'ozone confirment donc et complètent les premiers résultats obtenus dans l'étude des coefficients d'absorption de ces deux constituants. On a remarqué que, dans l'infrarouge lointain, il existait de nombreuses fenêtres de transmission élevée aux altitudes stratosphériques et que leur transmission diminuait considérablement aux altitudes basses. A haute altitude, la transparence atmosphérique est voisine de l'unité, mais reste cependant altérée par quelques raies d'absorption.

* Nous n'avons pas fait figurer la raie de O_2 à 60.5 cm^{-1} qui ne joue pas un rôle important dans la transmission spectrale.

CHAPITRE VI

Dans ce chapitre nous trouverons :

- l'analyse numérique du calcul de l'émission spectrale. Le résultat de cette analyse apparaîtra dans le tracé puis l'étude des spectres synthétiques de H_2O , O_3 , O_2 et NO .

- la discussion des hypothèses de notre calcul, à savoir les fonctions de distribution (suivant l'altitude) de la température et de la concentration du milieu stratosphérique.

- l'analyse et la discussion des spectres mesurés et calculés.

Enfin, la convolution du spectre théorique par une fonction d'appareil, montre que les motifs principaux du spectre mesuré, (lorsque la résolution de l'appareil est faible) peuvent être reproduits à partir du spectre calculé.

VI.1 - ANALYSE NUMERIQUE DU CALCUL DE L'EMISSION SPECTRALE

A partir d'hypothèses simples (atmosphère en équilibre thermodynamique local, choix d'une concentration des constituants en fonction de l'altitude), nous avons établi, dans le chapitre II, l'équation analytique de la luminance spectrale comme :

$$\mathcal{L}_v(\ell) = \int_{\ell_0}^{\infty} B_v(T) k_v(\ell) \rho(\ell) \tau_v(\ell) d\ell \quad 1$$

Rappelons que, dans cette expression, $k_v(\ell)$ est le coefficient d'absorption d'une raie spectrale, $\rho(\ell)$ la concentration d'un constituant et $\tau_v(\ell)$ la transmission spectrale.

Pour effectuer le calcul complet d'un spectre, l'équation 1 doit être appliquée à toutes les raies constituant le spectre. Dans ce cas le nombre d'onde ν devient une variable. Cette généralisation de l'équation 1 impose, comme première étape, le calcul des coefficients d'absorption pour les q raies du spectre. Ce calcul a été fait dans le chapitre IV et nous n'y reviendrons pas.

Une autre extension de l'équation de la luminance spectrale concerne son application dans le cas de plusieurs constituants dont la distribution des concentrations dans la basse stratosphère est donné par la courbe (I-3).

Les fonctions $\rho(\ell)$, $P(\ell)$ et $T(\ell)$, où ℓ est le trajet optique, ne peuvent s'exprimer par des équations linéaires simples que pour des couches atmosphériques de faible épaisseur et suivant une direction normale à la surface terrestre (figure 1).

Nous avons donc converti l'élément de trajet optique $d\ell$ en élément d'altitude dH par une fonction de pondération angulaire $f_\theta(H)$. Nous avons découpé l'atmosphère en p couches et exprimé dans chacune des couches : $K(\nu, H)$, $B(\nu, T(H))$, $\rho(H)$, $\tau(\nu, H)$ comme cela a été fait dans le chapitre V (Etude de la transmission).

L'équation 1 peut alors s'écrire :

$$\mathcal{L}_{H_0, \theta}(\nu) = \int_{H_0}^{\infty} B(\nu, T(H)) K(\nu, P(H), T(H)) \rho(H) \tau_{H, \theta}(\nu, H) dH \quad 2$$

avec pour expression de la transmission :

$$\tau_{H, \theta}(\nu, H) = \exp - \int_{H_0}^H K(\nu, P(H'), T(H')) \rho(H') f_\theta(H') dH' \quad 3$$

l'élément d'intégration étant différent entre les équations 2 et 3 puisque, dans l'équation 2, la transmission ne doit plus être qu'une fonction de H .

Le modèle d'atmosphère adopté pour le calcul de l'émission spectrale est reproduit ici par souci de clarté (*figure 1*) en ce qui concerne la suite du calcul. Il ne diffère en rien du modèle utilisé pour le calcul de la transmission spectrale.

A partir de ce modèle, la décomposition de la basse stratosphère en p couches d'indice r (*figure 2*) permet de calculer cette double intégrale couche par couche, puis de sommer la contribution de chacune des couches, soit :

$$\mathcal{L}_{H_0, \theta}(\nu) = \sum_{r=0}^{r=p} B_r(\nu) \int_{H_r}^{H_{r+1}} K_r(\nu, H) \rho_r(H) \mathcal{E}_{H_0, \theta}(\nu, H) f_{\theta}(H) dH \quad 4$$

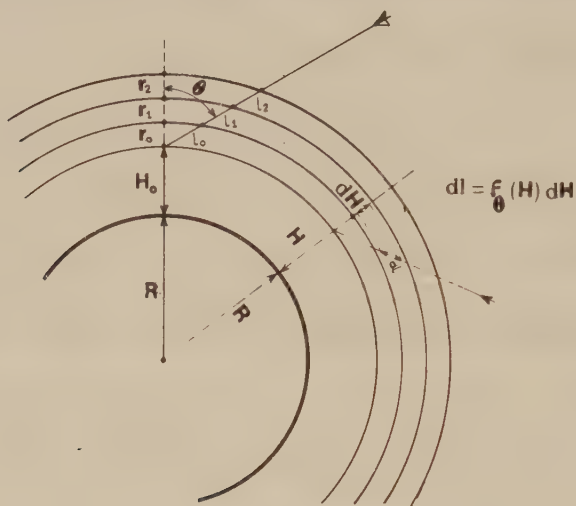


FIGURE 1 : MODÈLE D'ATMOSPHÈRE TERRESTRE

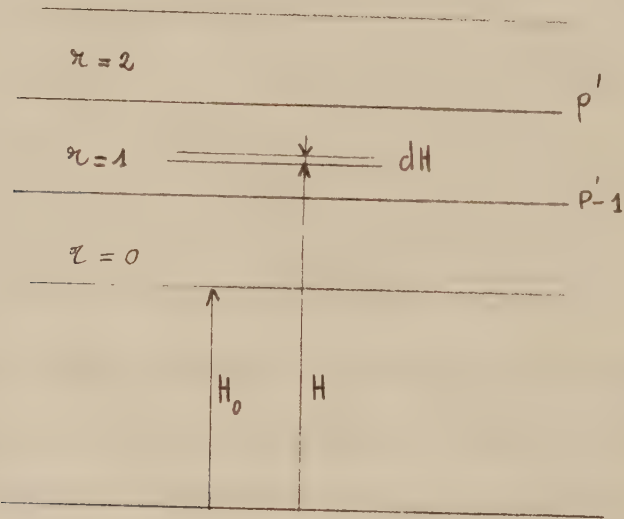


FIGURE 2 : DÉCOMPOSITION DE L'ATMOSPHÈRE EN COUCHES

Pour effectuer ce calcul dans la couche d'indice r (nous avons choisi $r=2$ sur la *figure 2*), nous devons considérer l'action simultanée de la transmission et de l'émission au point où est effectué le calcul. Il est évident qu'en chaque point du calcul l'émission correspondante est absorbée par toutes les couches d'altitude inférieure à l'altitude du point courant du calcul.

H_p , et $H_{p,-1}$ sont respectivement l'altitude supérieure et l'altitude inférieure de la couche d'indice r où le calcul est effectué. Supposons alors, qu'au point courant d'altitude H , le calcul de la transmission soit effectué (conformément au chapitre V) pour les $r-1$ couches. On ajoute à ce résultat le résultat correspondant au calcul de la transmission effectué entre les bornes $H_{p,-1}$ et H avec l'élément d'intégration dH' . Cette intégration est effectuée par la méthode des trapèzes. Nous obtenons au point d'altitude H une transmission égale à :

$$\tau_{H_0, \theta}(\nu, H) = \exp - \left\{ \sum_{r=0}^{r=p'-1} \left[\int_{H_r}^{H_{r+1}} K_r(\nu, H) \rho_r(H) f_{\theta}(H) dH \right] + \int_{H_{p'-1}}^H K_p(\nu, H') \rho_p(H') f_{\theta}(H') dH' \right\} \quad 5$$

En reportant cette expression (équation 5) dans l'équation 4 et en intégrant sur dH par la méthode de SIMPSON plus précise que celle des trapèzes, nous obtenons la radiance émise par le milieu pour un point de nombre d'onde ν .

L'initialisation du calcul est faite en posant $r=1$, donc $p'=0$, puis l'intégration point à point est effectuée en incrémentant sur r jusqu'à $r=p$. Dans ces conditions, on remarque que pour la première couche, dans l'équation 5, le terme sous le signe Σ est nul. Il n'apparaît que le terme d'intégration entre H_0 et H effectué point à point.

Le nombre de points d'intégration de la première couche est égal à 50 lorsque θ est inférieur à 80° . Ce nombre de points est multiplié par 2 lorsque l'angle de visée est compris entre 80 et 90° (incidence rasante). Le nombre de points d'intégration pour les couches supérieures à la première est de 20, choix qui résulte de la longueur du trajet optique dans une couche. En nous reportant à la *figure 1* de ce chapitre, on constate visuellement que :

1) l'action de la première couche est prépondérante,

2) le trajet dans cette première couche est notablement plus long pour des angles de visée supérieure à 80° . Ceci se montre aisément par le calcul de la fonction de pondération angulaire $f_\theta(H)$ qui tend vers l'infini quand θ tend vers 90° .

Avec le choix que nous avons fait, le nombre des points d'intégration par couche est tel que le résultat du calcul de la luminance spectrale est obtenu quantitativement avec une précision supérieure à 1%.

VI.1.1 - Programme de calcul de $\mathcal{L}_H(\nu, H)$

Le programme a été conçu de manière à calculer simultanément la transmission et l'émission d'un milieu gazeux comportant plusieurs constituants. L'action cumulatrice de ces constituants apparaît dans le coefficient d'atténuation $K_r(\nu, H) \rho_r(H)$ qui se décompose en :

$$K_r(\nu, H) \rho_r(H) = \{K_r(\nu, H) \rho_r(H)\}_{H_2O} + \{K_r(\nu, H) \rho_r(H)\}_{O_3} + \{K_r(\nu, H) \rho_r(H)\}_{O_2} + \dots$$

Un organigramme très succinct du calcul est présenté dans l'annexe III. Il a été conçu à partir de l'équation 4 simplifiée. En effet, si nous comparons les équations 4 et 5, il apparaît dans ces équations un terme commun : $K_r(v, H) \rho_r(H) f_\theta(H)$ avec r pour indice de la couche et p' pour le point d'intégration. Soit $A_{H_0, \theta}(v)$ ce terme à l'altitude du calcul (H_0). La sommation étant effectuée couche par couche, les valeurs correspondant aux indices des couches de rang inférieur à $p'-1$ sont mémorisées.

Nous pouvons alors tenir compte de cette mise en mémoire de l'information et calculer la luminance spectrale par :

$$\mathcal{L}_{H_0, \theta}(v) = \left\{ \sum_r^p B_r(v) \int_{H_r}^{H_{r+1}} A_{r, H_0, \theta}(v) \tau_{r, H_0, \theta}(v) \right\} + \mathcal{L}_{r-1, H_0, \theta}(v)$$

7

avec :

$$\tau_{r, H_0, \theta}(v) = \exp - \int_{H_{p-1}}^H A_{H_0, \theta, p'}(v, H') dH' \quad 8$$

$$A_{H_0, \theta, p'}(v, H') = K_{p'}(v, H') \rho_{p'}(H') f_\theta(H') \quad 9$$

VI.2 - RESULTATS

Un spectre d'émission représente un milieu qui peut être caractérisé par trois états :

Milieu non absorbant. Par conséquent non émissif, ce qui conduit naturellement à un niveau nul d'énergie détectable. Ce cas n'est pratiquement jamais réalisé dans l'infrarouge lointain, car une raie spectrale étend son influence comme nous l'avons vu de $-\infty$ à $+\infty$ autour du nombre d'onde au centre de la raie. Dans une région du spectre éloignée de tout nombre d'onde, il apparaît une absorption qui résulte de la contribution de l'ensemble des raies du spectre. Ce "fond continu" du spectre est toujours difficile à évaluer, car la forme exacte des ailes des raies, d'une part, et leur effet cumulatif au niveau de l'absorption, d'autre part, sont encore des sujets d'étude.

Milieu totalement absorbant. Dans ce cas la transmission spectrale est nulle. L'équation du transfert radiatif caractérisant le milieu devient indépendante des caractéristiques de celui-ci, elle ne dépend plus (équation 4) que de la brillance du milieu, soit le terme $B(\nu, T)$. L'émission correspond donc à la brillance du corps noir, à la température de la basse stratosphère, pour des nombres d'onde qui sont ceux de l'infrarouge lointain.

Entre les deux milieux précédemment décrits, l'équation du transfert radiatif traduit le bilan énergétique du milieu, que l'on considère localement en équilibre thermodynamique. Dans ce cas, les raies du spectre ne sont pas saturées.

VI.2.1 - Spectres synthétiques de l'émission (H_2O et O_3)

Le calcul a été effectué dans deux domaines spectraux particuliers situés respectivement à $60-72\text{ cm}^{-1}$ et $76-78\text{ cm}^{-1}$. Ce choix fait suite à l'étude de la transmission spectrale de H_2O et de O_3 , que nous avons présentée dans le chapitre V. Si nous nous reportons au *tableau 2* de ce chapitre, nous constatons qu'il existe une fenêtre spectrale de 2 cm^{-1} environ, au voisinage de 66 cm^{-1} , dans cette fenêtre $\tau(\nu)$ est de 0,6 quand $\theta \approx 90^\circ$.

Par ailleurs, de nombreuses raies d'ozone ont été identifiées dans cette fenêtre spectrale et tout particulièrement celles situées à $64,85\text{ cm}^{-1}$ (*tableau 3*). Ce domaine spectral réunit donc toutes les conditions d'observation de raies d'émission faibles, moyennes ou saturées, que l'on peut rencontrer dans l'étude de l'émission spectrale d'un milieu stratosphérique.

Deux spectres d'émission (*figures 3 et 4*) ont été calculés à deux angles de visée ($\theta = 60^\circ$ et $\theta = 80^\circ$) et une altitude d'observation de 14,5 km : (la pression atmosphérique est égale à 0,13 atm. et la température est voisine de 217°K à cette altitude). Ces données correspondent sensiblement aux mesures d'émission effectuées dans la stratosphère que l'on analysera dans ce paragraphe.

L'intégration de l'équation de transfert radiatif est faite entre 14,5 et 31 km, en considérant neuf couches atmosphériques. Ce nombre de couches est tel que le résultat de l'intégration (limitée à 31 km) est affecté d'une erreur inférieure à 2 ou 5%, suivant que θ est voisin de 90° ou de 0° .

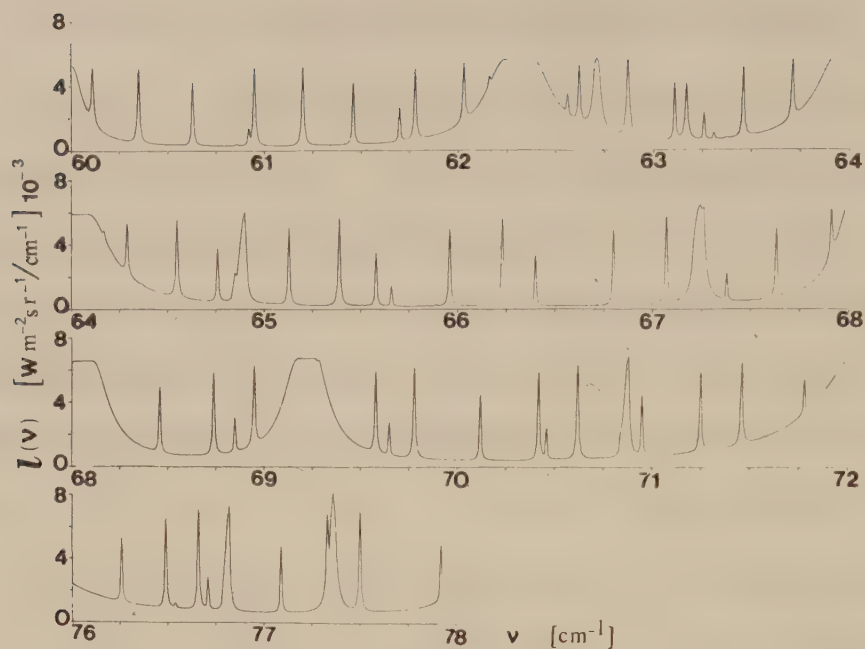


FIGURE 3 : EMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3 , à $\theta = 60^\circ$

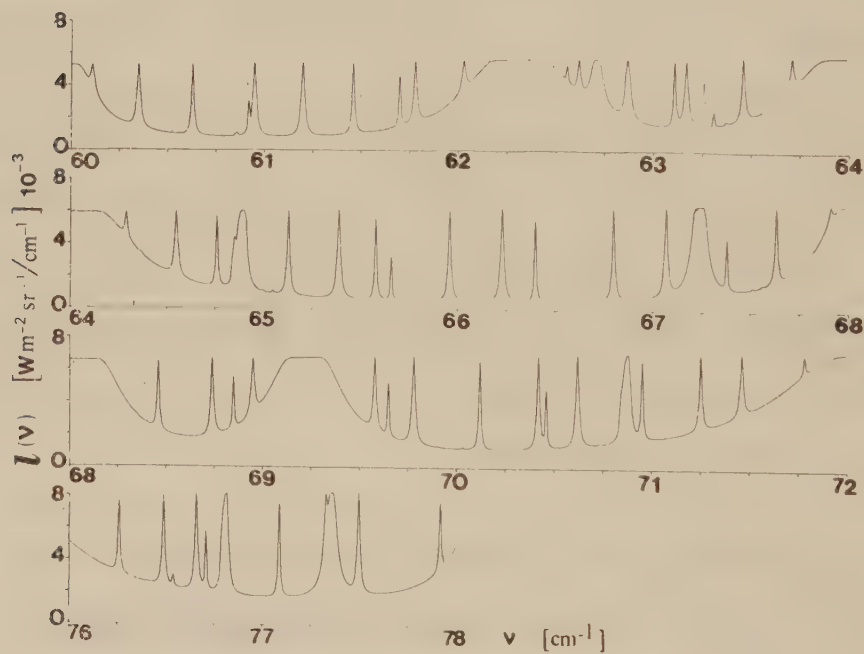


FIGURE 4 : EMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3 , à $\theta = 80^\circ$

Une première analyse de ces spectres permet de constater que les largeurs à mi-hauteur des raies saturées varient considérablement avec l'angle de visée : c'est le cas des raies de vapeur d'eau situées à $62,30\text{ cm}^{-1}$, $64,12\text{ cm}^{-1}$, $68,10\text{ cm}^{-1}$, ... Dans les spectres de transmission, *Chapitre V (figures 5 à 11)*, nous avons mis en évidence que le milieu observé était totalement opaque au voisinage de ces raies.

Les raies fortes d'ozone centrées à $64,85\text{ cm}^{-1}$ et $70,80\text{ cm}^{-1}$ apparaissent ici avec une largeur à mi-hauteur importante, car elles sont constituées de plusieurs raies faibles. Il en est de même des raies situées à $67,25$ et $77,30\text{ cm}^{-1}$ que l'on pourrait, en première analyse, attribuer à l'un ou l'autre des deux constituants considérés ; elles résultent en fait de l'effet cumulatif de raies d'ozone et de vapeur d'eau. De telles difficultés d'analyse peuvent être éliminées si l'on compare les spectres d'émission aux spectres correspondants des coefficients d'absorption. On note à nouveau l'intérêt complémentaire de ces derniers, déjà souligné dans l'étude de la transmission atmosphérique.

L'angle de visée joue un rôle important dans l'observation des raies particulièrement faibles. Lorsque celles-ci sont situées dans les fenêtres de la transmission spectrale élevée, elles apparaissent en effet plus intenses à un angle de visée zénithal élevé (raie de vapeur d'eau à $65,58\text{ cm}^{-1}$). Cependant, lorsqu'elles se trouvent à proximité de raies saturées de vapeur d'eau, leur identification est d'autant plus difficile que l'angle de visée est plus élevé (raie d'ozone à $62,05\text{ cm}^{-1}$).

VI.2.2 - Spectre théorique de l'émission spectrale de H_2O , O_2 et O_3

Nous avons calculé le spectre de la luminance spectrale $\mathcal{L}'_{H_0}(\nu)$ de H_2O , O_2 et O_3 à une altitude de 12 km avec un angle de visée $\theta = 75^\circ$ (figure 5), afin de pouvoir comparer nos résultats aux mesures spectrométriques effectuées par HARRIES (70), ce qui fera l'objet du paragraphe (7-1) de ce chapitre.

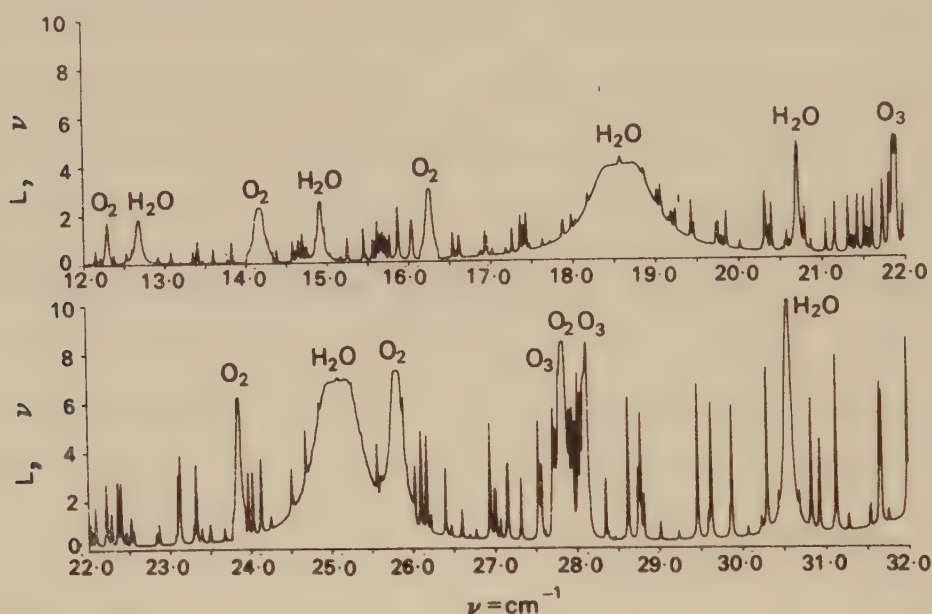


FIGURE 5 : LUMINANCE SPECTRALE DES CONSTITUANTS H_2O , O_2 ET O_3 , à $h_0 = 12 \text{ km}$, $\theta = 75^\circ$: $\mathcal{L}(\nu) = W \text{ sr}^{-1} \text{ cm}^{-2} / \text{cm}^{-1}$ (ici les unités sont arbitraires).

Les raies de O_2 sont directement notées sur le spectre, ainsi que les raies les plus fortes de H_2O et les groupements en paquet des raies fines de O_3 . Les raies les plus faibles ne sont pas repérées, mais il est aisé de les identifier à partir des valeurs calculées de leurs coefficients d'absorption.

Il apparaît sur ce spectre que O_2 est un constituant parfaitement identifiable dans cette gamme de nombres d'onde. Ceci est un résultat important, car O_2 est un constituant stable de la basse stratosphère dont la concentration, mesurée par d'autres méthodes, est bien connue. O_2 pourra donc servir de référence dans les mesures spectrales.

VI.2.3 - Emission spectrale de NO

Dans l'infrarouge lointain, CHAUVEL et MARTEN (71) ont suggéré la présence de raies de NO. Afin de vérifier par le calcul la présence des raies de ce constituant dans les spectres mesurés, nous avons entrepris de calculer les coefficients d'absorption de ce constituant, puis d'utiliser le programme mis en oeuvre pour calculer l'émission de H_2O , O_2 et O_3 . Le calcul du spectre a été effectué à une altitude de 14,5 km (où ont été effectuées les mesures) avec un angle de visée de 80° .

Nous avons utilisé la concentration mesurée par ACKERMAN et autres (19). Les résultats apparaissent dans la *table 1*.

NO		O_3		O_2		H_2O		$O_3 + H_2O + O_2$	
ν_q	$L\{\nu_q\}$	ν_q	$L\{\nu_q\}$	ν_q	$L\{\nu_q\}$	ν_q	$L\{\nu_q\}$	ν_q	$L\{\nu_q\}$
38.46	$0.23 \cdot 10^{-6}$							38.46	$0.23 \cdot 10^{-2}$
		39.04	$0.23 \cdot 10^{-2}$						
		39.09	$0.23 \cdot 10^{-2}$						
				39.36	$0.24 \cdot 10^{-2}$	39.14	$0.14 \cdot 10^{-2}$		
39.50	$0.67 \cdot 10^{-6}$							39.50	$0.33 \cdot 10^{-3}$

TABLE 1 : LUMINANCE SPECTRALE DE H_2O , O_2 , O_3 ET NO.

$$\mathcal{L}_{H_0}(\nu_q) = W \text{ sr}^{-1} \text{ cm}^{-2} / \text{cm}^{-1}.$$

Nous constatons sur cette table que l'émissivité propre de NO est 10^{-3} fois celle du fond continu du spectre constitué par l'émission de $H_2O + O_2 + O_3$.

En supposant que nous ayons choisi une hypothèse défavorable en considérant une distribution de la concentration de vapeur d'eau forte (milieu très humide), il n'en reste pas moins que l'émission de NO est trop faible pour être observée dans les spectres à cette altitude.

L'intensité des transitions et la valeur relative des coefficients d'absorption de NO sont comparables à celles d'un constituant tel que O_3 . Nous pouvons donc imputer à la faible concentration de ce constituant son manque d'émissivité dans la basse stratosphère et dans l'infrarouge lointain. Toutefois, aux altitudes supérieures [25-30 km], la concentration de H_2O décroît très rapidement ; aussi il n'est pas impossible que ce constituant puisse être identifié à ces altitudes, ce que l'on pourrait montrer par le calcul en faisant une hypothèse hardie sur la concentration de ce constituant pour ces altitudes où aucune mesure n'a encore été faite.

VI.3 - INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION VERTICALE DE LA TEMPERATURE SUR L'EMISSION SPECTRALE.

Pour cette étude, nous considérons deux courbes de distribution verticale de température dans la stratosphère (*figure 6*). La première, relative à des conditions d'atmosphère standard (1), a servi de modèle physique dans tous les calculs de transmission et d'émission précédents (*figure I-2*). La deuxième correspond à des valeurs moyennes, relevées à CHATEAUROUX au mois de Juillet, durant quatre années consécutives, jusqu'à l'altitude de 30 km ; au-delà de cette altitude, la courbe a été prolongée et rejoint la courbe (1) au voisinage de 35 km. Le modèle de pression atmosphérique est inchangé (*figure I-2*).

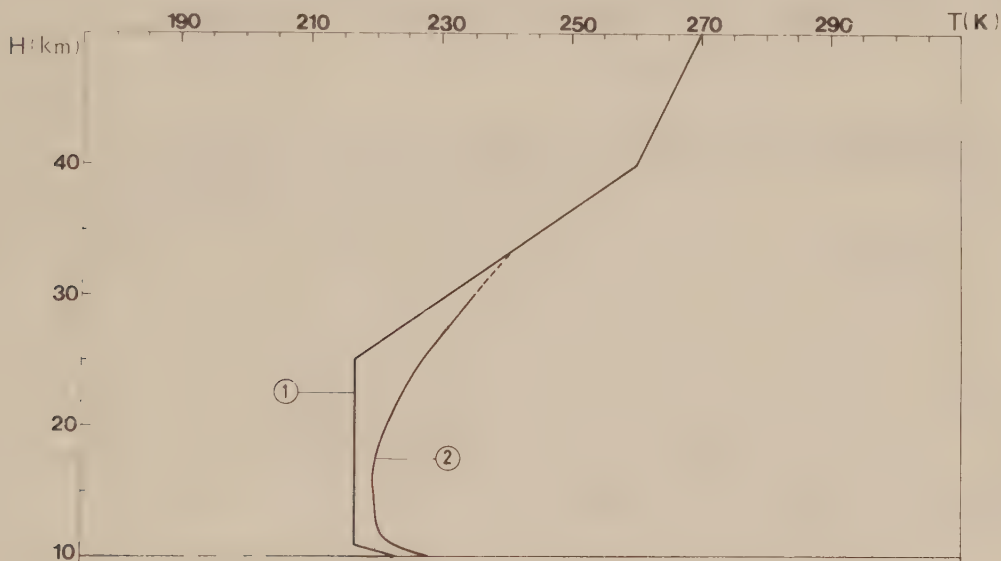


FIGURE 6 : PROFILS VERTICAUX DE TEMPERATURE
1. MODÈLE STANDARD
2. RELEVÉ DE CHATEAUROUX

Les résultats des calculs d'émission effectués avec ces deux types de distribution apparaissent sur les *figures 7 et 8* pour deux angles de visée ($\theta=60^\circ$ et $\theta=80^\circ$). L'altitude H_0 est inchangée et égale à 14,5 km.

Note : Sur ces figures, la luminance spectrale obtenue avec la distribution verticale relevée à Châteauroux apparaît en tirets, tandis que celle résultant des conditions d'atmosphère standard est représentée par un trait continu. Il n'apparaît pas de différence fondamentale entre les deux courbes

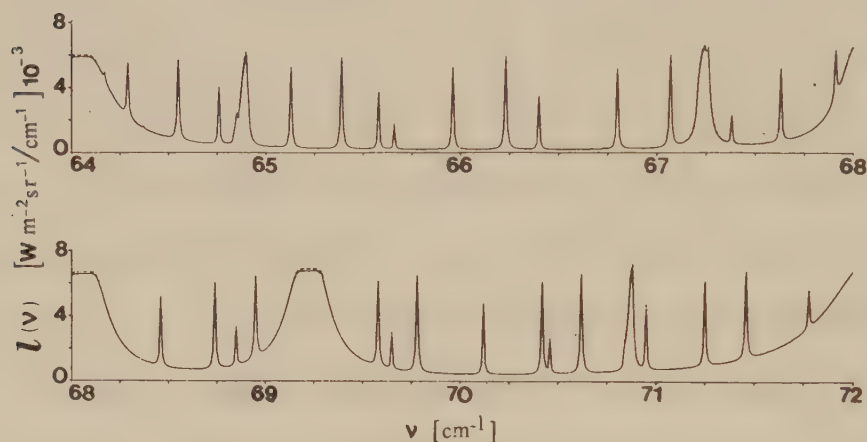


FIGURE 7 : EMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3 à $\theta = 60^\circ$

les tirets n'apparaissent que sur les raies saturées.

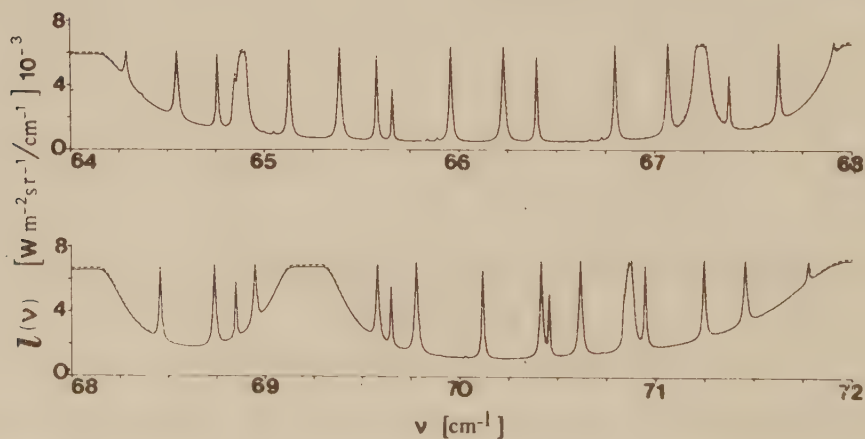


FIGURE 8 : EMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3 à $\theta = 80^\circ$

On constate que les spectres d'émission correspondants sont toujours confondus dans les ailes de raies, quel que soit l'angle de visée. On en déduit que les différences de température existant entre ces deux distributions n'affectent pratiquement pas l'intensité d'émission dans les fenêtres spectrales. Par contre, les intensités au voisinage des centres de raies sont légèrement modifiées ; les variations d'intensité s'expliquent simplement par celles de la fonction de PLANCK $B(\nu, T)$ (équation II-11) dans les couches proches de l'altitude d'observation. Ces variations sont généralement inférieures à 3% ; ce qui correspond aux variations de T observées sur la courbe *Figure 6*. On peut en conclure que les fluctuations lentes du profil de température affectent peu les caractéristiques générales d'un spectre d'émission dans la gamme d'altitudes considérée ici.

VI.4 - INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION VERTICALE DE LA CONCENTRATION DES CONSTITUANTS.

Nous avons étudié l'influence de la vapeur d'eau en considérant deux distributions représentées sur la *figure 9* : l'une correspond à une atmosphère sèche et l'autre à une atmosphère humide.

L'action de ces deux distributions de la concentration de H_2O apparaît sur la *figure 10*. A l'atmosphère sèche correspond la courbe en pointillé tandis que la courbe en trait fort se rapporte à une atmosphère humide. Ces résultats sont obtenus pour une même altitude et un même angle de visée.

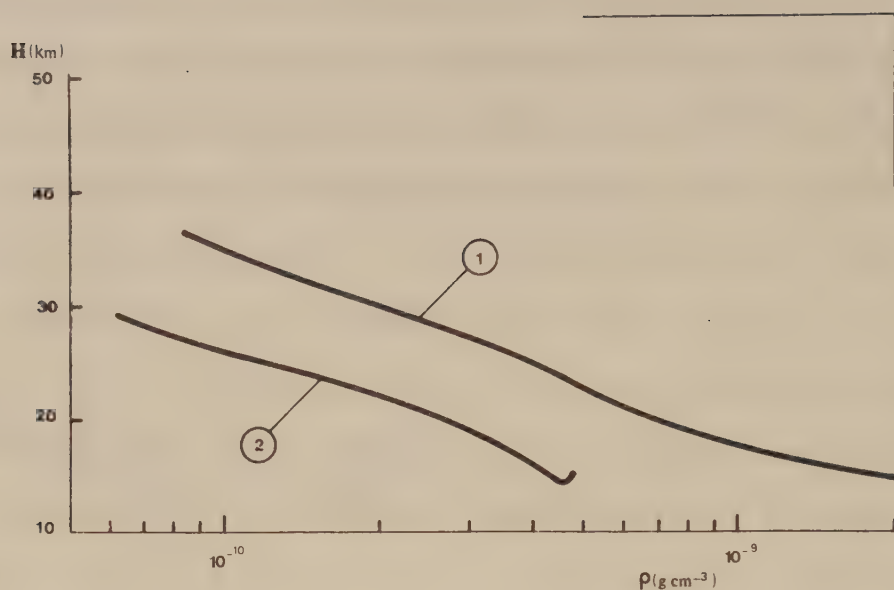


FIGURE 9 : CONCENTRATION DE H_2O EN FONCTION DE L'ALTITUDE
ATMOSPHÈRE HUMIDE (COURBE 2) ET SÈCHE (COURBE 1)

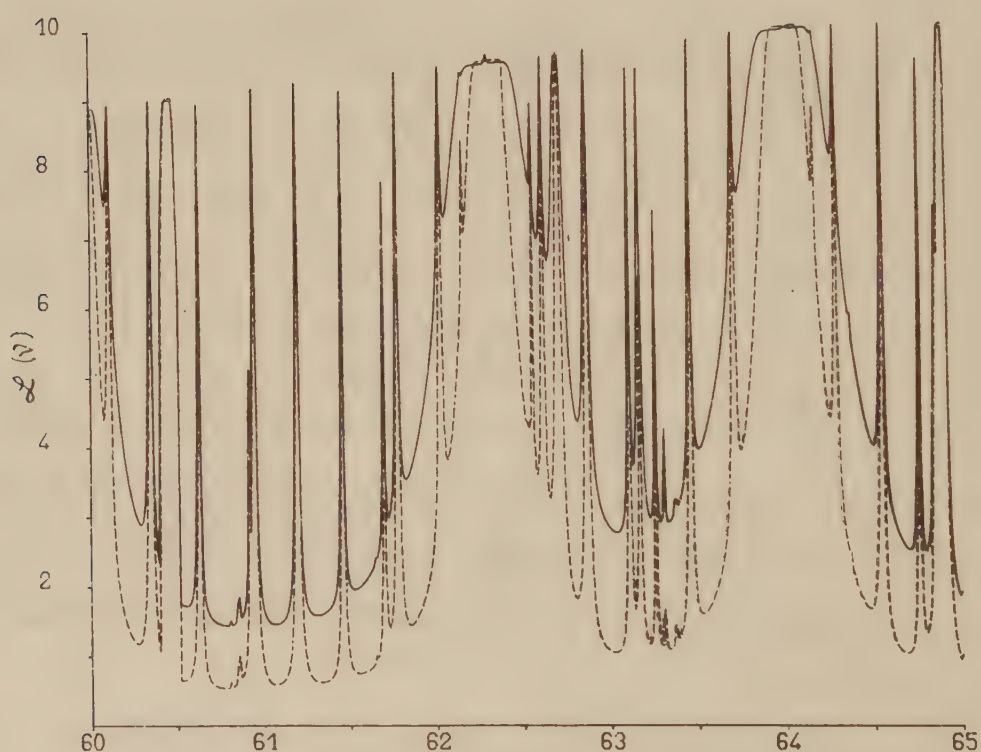


FIGURE 10 : SPECTRES DE H_2O ATMOSPHÈRE SÈCHE
à $H_0 = 14,5$ km ATMOSPHÈRE HUMIDE —
 $\theta = 80^\circ$

Nous avons choisi de représenter la zone spectrale $60-65 \text{ cm}^{-1}$ en fonction des raies isolées des constituants H_2O , O_2 et O_3 parfaitement identifiables dans cette région.

- Analyse des spectres

Nous remarquons sur ces spectres (*figure 10*) que l'augmentation de la concentration de la vapeur d'eau se traduit par un élargissement des raies saturées de ce constituant.

Nous avons alors recherché si cette augmentation de la surface des raies était en relation avec la concentration qui, dans le calcul théorique, est l'hypothèse fondamentale.

Pour rechercher une relation quantitative : entre surface des raies et concentration du constituant, nous avons appliqué la méthode proposée par BURROUGHS et HARRIES (2).

Nous n'avons rien changé à la concentration de O_2 [*figure (I-3)*] et nous avons analysé deux profils de concentration de H_2O . Nous avons appliqué la formule proposée par BURROUGHS et HARRIES qui donne le rapport de mélange μ entre deux constituants par :

$$\mu \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{O}_2} \right) = \left\{ \frac{\text{Surface } \text{H}_2\text{O}}{\text{Surface } \text{O}_2} \right\}^2 \frac{\Delta\nu \text{ O}_2(\text{P},\text{T})}{\Delta\nu \text{ H}_2\text{O}(\text{P},\text{T})} \frac{S'_q(\text{T}) \text{ O}_2}{S'_q(\text{T}) \text{ H}_2\text{O}} \frac{\text{Coeff. Molé. } \text{H}_2\text{O}}{\text{Coeff. Molé. } \text{O}_2} \frac{\rho(\text{O}_2)}{\rho(\text{air})}$$

Dans cette formule :

$\Delta\nu \text{ O}_2(\text{P},\text{T})$ est la demi-largeur de la raie de O_2 théorique, corrigée en fonction de la pression et de la température.

$S'_q O_2(P,T)$ est l'intensité intégrée de la raie considérée à la pression et à la température de l'altitude considérée.

Coeff. Molé. H_2O = 18,015 ; Coeff. Molé. O_2 = 15,995

$\rho(O_2) = 6,5 \cdot 10^{-5}$; $\rho \text{ air} = 2,11 \cdot 10^{-4}$

Nous avons comparé la surface de la raie de H_2O située à $62,3 \text{ cm}^{-1}$ à la surface de la raie de O_2 située à $60,45 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats apparaissent dans la *table 2*.

	Concentrations déduites des surfaces des raies	Concentrations déduites des courbes figure 10
Vapeur sèche	$4 \cdot 10^{-10} \text{ gcm}^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-10} \text{ gcm}^{-3}$
Vapeur humide	$1,15 \cdot 10^{-9} \text{ gcm}^{-3}$	$1 \cdot 10^{-9} \text{ gcm}^{-3}$

TABLE 2 : CONCENTRATIONS DE VAPEUR D'EAU à $H_0 = 14,5 \text{ km}$ et $\theta = 80^\circ$

La comparaison est plus satisfaisante dans le cas de la vapeur humide que dans le cas de la vapeur sèche, ceci correspond en fait à la pente des courbes 1 et 2 de la *figure 9*, une faible variation de l'altitude se traduit sur la courbe 1 par une variation importante de la concentration.

Une analyse plus fine permet de rendre compte des susdits écarts entre les valeurs calculées et les hypothèses du calcul. Une discussion plus approfondie permettra, dans une publication à paraître, d'évaluer la précision de cette méthode de calcul du rapport des concentrations en fonction de l'altitude et de l'angle de visée.

VI.5 - ACTION DU PROFIL DES RAIES

A la fin de cette étude numérique de l'émission spectrale, il nous a paru intéressant d'effectuer un changement de profil de raie pour estimer l'influence de ce dernier dans les spectres calculés dans l'infrarouge lointain. Dans ce but, nous comparerons l'émission spectrale obtenue à partir du profil de LORENTZ SIMPLE et de celui de VAN VLECK-WEISSKOPF.

Les résultats numériques du calcul indiquent une différence d'environ 1% dans les ailes de raies sur les luminances spectrales calculées à partir de ces deux types de profil. Cette différence très faible ne s'observe pas sur les courbes de la *figure 11* (l'émission spectrale est représentée par un trait continu pour le profil de LORENTZ SIMPLE et en tirets pour le profil de VAN VLECK-WEISSKOPF).

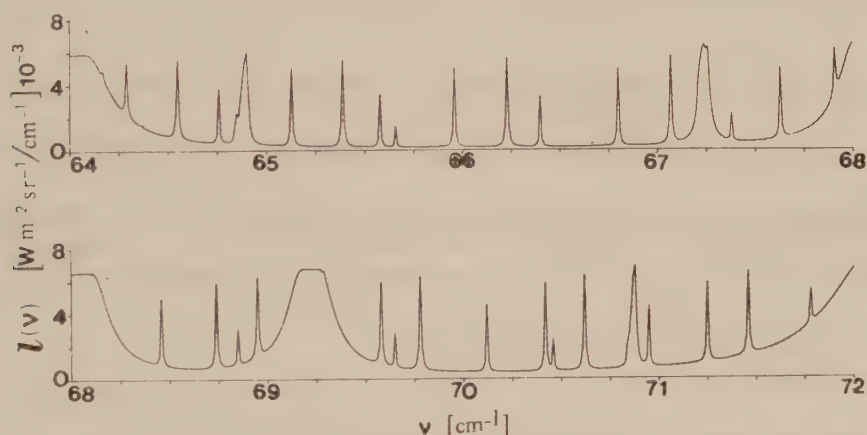


FIGURE 11 : EMISSION SPECTRALE DE H_2O ET O_3 à $\theta=60^\circ$
(LORENTZ SIMPLE , VAN VLECK-WEISSKOPF)

Ces résultats justifient l'utilisation du profil de LORENTZ SIMPLE, adopté dans ce travail.

VI.6 - MESURES D'EMISSION SPECTRALE DANS LA BASSE STRATOSPHERE

Dans l'infrarouge lointain, les mesures d'émission présentent des avantages certains par rapport aux mesures d'absorption solaire. En effet, ces dernières imposent des visées solaires, généralement au voisinage de l'horizon, et nécessitent l'utilisation d'un spectromètre dont l'ouverture est limitée par le diamètre apparent du soleil (30').

En émission, bien que le flux mesurable soit plus faible (flux correspondant à un corps noir de température moyenne 220 K, au lieu de 5 500K pour le soleil), la possibilité d'ouvrir davantage le faisceau d'entrée du spectromètre permet de recevoir au niveau du détecteur une énergie du même ordre de grandeur qu'en absorption. D'autre part, l'un des attraits principaux de cette méthode est la possibilité d'effectuer des mesures jour et nuit sur des trajets atmosphériques sans impératifs de visée spécifique.

Les mesures d'émission dans l'infrarouge lointain (peu nombreuses) ont eu, pour objectif essentiel, la recherche des constituants mineurs étudiés dans la photochimie stratosphérique et la mesure de leur concentration. On indiquera celles de HARRIES et BURROUGHS (72), BUSSOLETTI et BALUTEAU (73), MARTEN et CHAUVEL (74).

Les mesures stratosphériques ont été faites in situ, essentiellement en avion, à des altitudes comprises entre 10 et 15 km et pour la plupart aux latitudes moyennes de 40 à 60° Nord. Les limitations inhérentes aux expériences embarquées ont imposé des temps de mesures réduits, sur des trajets de vols stabilisés (cap et altitude fixes). De ce fait,

la résolution spectrale expérimentale est limitée en pratique par le rapport signal sur bruit. Elle ne peut dépasser dans ce cas : $0,06 \text{ cm}^{-1}$.

Dans l'infrarouge lointain, l'énergie disponible dans une mesure d'émission atmosphérique est très faible. Ceci impose une technique très performante dans le rapport signal sur bruit. Celle qui se révèle la mieux adaptée à cette exigence est la spectrométrie de Fourier. Par suite, les spectromètres mis en oeuvre pour ces mesures sont du type Michelson, ce qui permet d'obtenir une bonne résolution spectrale pour des faibles valeurs de l'énergie mesurable.

a) Spectrométrie de Fourier

Cette spectrométrie consiste à utiliser la relation de transformation de Fourier qui lie, dans un interféromètre à deux ondes, le signal reçu $I(a)$ en fonction de la différence de marche optique au spectre énergétique $A(\nu)$ émis par la source étudiée, soit :

$$I(a) = \int_0^{\infty} A(\nu) \cos (2\pi\nu a) d\nu \quad 10$$

Cette méthode présente deux avantages fondamentaux (VANASSE et SAKAI (75)) :

1) Dans une telle mesure spectrale, qui n'est pas séquentielle, tous les éléments spectraux sont présents simultanément et mesurés pendant le temps total de mesure. De ce fait, on note l'importance du gain en rapport signal sur bruit obtenu par cette méthode, dans un spectre d'émission comportant plusieurs milliers d'éléments spectraux.

2) Dans un interféromètre de Michelson, l'étendue géométrique acceptable, étant données les conditions de cohérence, est beaucoup plus importante que dans le spectromètre classique à fente. Pratiquement, le gain énergétique peut atteindre des valeurs de l'ordre de 200.

L'importance des avantages fournis par cette méthode explique donc son utilisation et son succès dans les mesures atmosphériques.

L'interféromètre à deux ondes le plus courant est l'interféromètre de Michelson qui, dans forme originale, se compose de deux miroirs plans et d'une séparatrice (diélectrique dans l'infrarouge lointain). L'interférogramme est obtenu en faisant varier la différence de marche optique (a), par déplacement du plan de l'un des miroirs. L'application par ordinateur d'une transformation de Fourier sur l'interférogramme enregistré conduit au spectre de la source étudiée $A(\nu)$.

La résolution obtenue $\Delta\nu$ est directement liée à la course totale du miroir mobile par la relation : $\Delta\nu = 1/2a(\max)$.

b) Spectromètres utilisés dans les mesures atmosphériques

L'interféromètre de Michelson constitue donc l'élément principal des spectromètres atmosphériques embarqués, avec cependant des particularités technologiques (HARRIES et al (72), BUSSOLETTI et al (73), MARTEN et al (74)). A titre d'exemple, les caractéristiques principales du spectromètre utilisé par MARTEN et al, lequel a conduit à des résultats de mesures d'émission dont certains seront exposés dans la suite sont les suivantes :

- gamme spectrale d'utilisation : $10 - 250 \text{ cm}^{-1}$

- résolution maximale : $0,0625 \text{ cm}^{-1}$
- ouverture totale du faisceau : 2°
- angle de visée variable (en site) : de -2 à $+44^\circ$

c) Energie d'émission mesurable

Un appareil de mesure constitué par un spectromètre à haute résolution ne permet pas de mesurer directement les raies de la source d'émission spectrale $A(\nu)$. D'une part, la résolution spectrale finie ne peut que dégrader la valeur spectrale absolue de la source, d'autre part le spectromètre ne mesurera pas uniquement l'énergie d'émission en Watts intégrée dans une certaine étendue géométrique $\{S\Omega\}$, mais aussi les échanges radiatifs entre l'appareillage et le milieu observé. Par conséquent, l'énergie mesurable (E_M) sur un intervalle spectral $(\nu, \nu+d\nu)$ s'écrit :

$$E_M = \iiint A_M(\nu) d\Omega ds d\nu \approx S \Omega \int_{\delta\nu} A_M(\nu) d\nu \quad 11$$

A_M peut être considérée comme la différence de deux termes qui sont :

$$A_M(\nu) = K \{A(\nu) - A_A(\nu)\}$$

où $A_A(\nu)$ est un terme relatif à l'appareillage lequel peut être connu, et K est un coefficient de proportionnalité mesurable et généralement spectral.

Ainsi, dans le spectromètre décrit ci-dessus, la quantité $A_A(\nu)$ correspond au flux d'un corps noir à la température de l'appareillage. Par suite, les mesures spectrales présentées et analysées seront, à une quantité connue près, proportionnelles à la luminance $A(\nu)$ recherchée.

VI.7 - COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES CALCULES ET MESURES

Dans une première partie, nous comparons le spectre que nous avons calculé au spectre mesuré par HARRIES et BURROUGHS (72) entre 12 et 32 cm^{-1} . Puis, dans une échelle différente de nombres d'onde, nous discutons les résultats obtenus par BUSSOLETTI et BALUTEAU (73) à l'altitude $H_0 = 11,5 \text{ km}$. Pour étendre le champ de nos investigations, nous avons choisi de comparer nos résultats avec ceux de ces auteurs dans la région spectrale comprise entre 80 et 86 cm^{-1} , zone que nous avons étendue dans les calculs jusqu'à 110 cm^{-1} . Enfin, nous avons adopté les paramètres de mesures (altitude et angle de visée) utilisés par MARTEN et CHAUVEL (74) et la même échelle de nombres d'onde, pour comparer notre spectre calculé à celui mesuré par ces auteurs.

VI.7.1 - Radiance spectrale entre 12 et 32 cm^{-1}

Nous avons représenté le spectre calculé (*figure 5*) entre 12 et 32 cm^{-1} . Dans cette zone spectrale, nous avons choisi de superposer les spectres mesurés et calculés entre 12 et 22 cm^{-1} afin d'obtenir une précision suffisante pour l'observation visuelle (*figure 12*).

Nous pouvons voir sur cette figure que le fond continu du spectre mesuré (lequel peut être vu entre les raies fortes du spectre) décroît au lieu de croître faiblement comme cela peut-être vu sur le spectre calculé. Ceci est dû à l'instrument de mesure.

Seconde constatation : les raies du spectre mesuré ne sont pas saturées, comme c'est le cas dans le spectre calculé (raie de H_2O à $18,6 \text{ cm}^{-1}$).

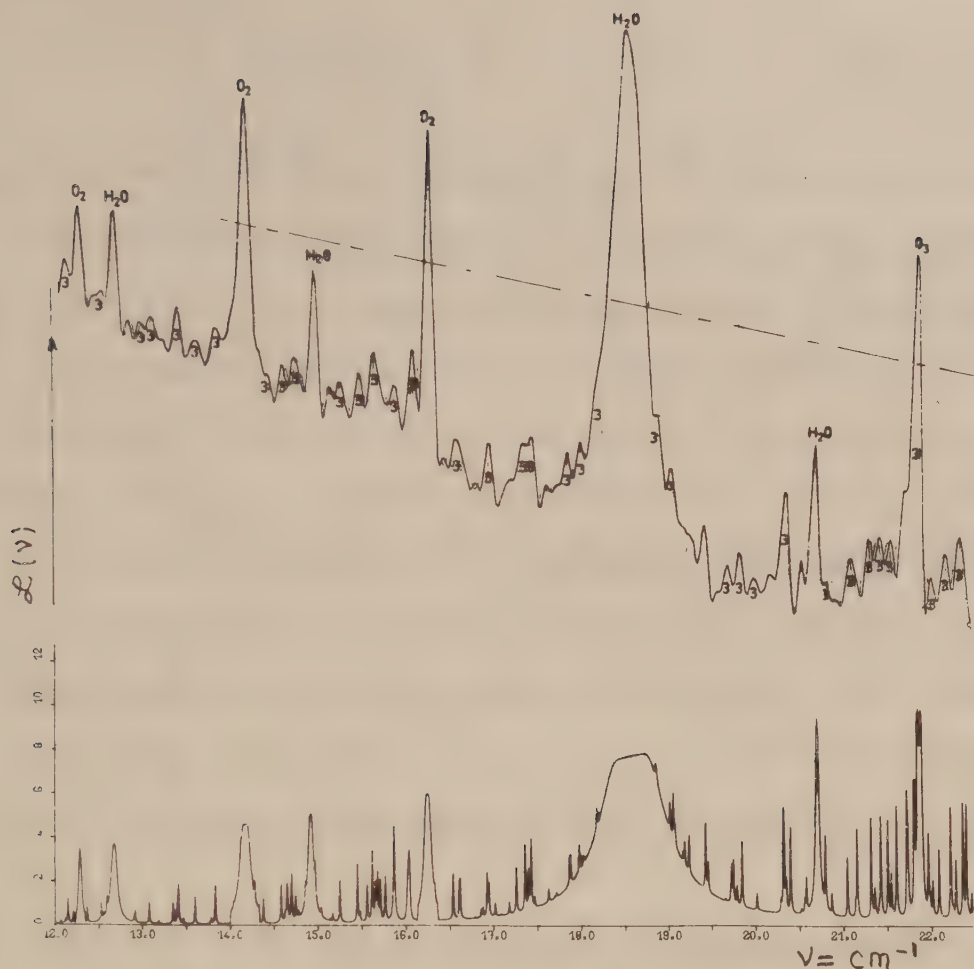


FIGURE 12 : SPECTRE MESURÉ PAR HARRIES EN HAUT

SPECTRE CALCULÉ EN BAS [$H_0 = 12,5 \text{ km}$; $\theta = 75^\circ$]

En fait, la grandeur mesurée résulte d'un échange de température entre le milieu extérieur et le spectromètre comme l'ont montré HARRIES et BURROUGHS (72), tandis que le calcul ne considère que la température du milieu extérieur. Aussi, à partir du résultat théorique, nous pouvons dans une première approximation tracer une limite supérieure sur le spectre mesuré, laquelle correspond à la température du milieu extérieur [qui apparaît dans le terme de brillance $B(\nu, T)$]. Nous constatons que l'accord entre la position et la grandeur relative des raies des spectres est réalisé, quoique le spectre théorique n'ait pas été convolué par la fonction de l'appareil. Nous discuterons cette question de l'intérêt de la convolution dans un prochain paragraphe. Notons cependant que, dans le spectre calculé,

les raies de H_2O à $14,8$ et $20,8 \text{ cm}^{-1}$ sont fortes, relativement aux raies de O_2 à $14,25$ et $16,25 \text{ cm}^{-1}$ et à la raie de O_3 à $21,8 \text{ cm}^{-1}$. Il semble que nous ayons adopté un profil de concentration de H_2O correspondant à un milieu particulièrement humide. Ceci a été vérifié à posteriori et sera discuté dans une prochaine publication portant sur l'action de la concentration du milieu : B. REBOURS et P. RABACHE (à paraître). L'identification des raies faite par HARRIES (72) est bonne pour ce qui concerne H_2O , O_3 et O_2 . Cependant, nous émettrons quelques réserves en ce qui concerne les raies de HNO_3 qui sont faibles et qui peuvent aisément être confondues avec des raies dues à O_3 ; elles apparaissent dans le spectre mesuré (*figure 12*) comme des raies très faibles non repérées).

VI.7.2 - Radiance spectrale entre 80 et 110 cm^{-1}

Nous avons calculé le spectre de la *figure 13* dans les mêmes conditions qui ont été celles de l'expérience faite par BALUTEAU et BUSSOLETTI déjà cités.

Le spectre théorique que nous présentons permet une identification absolue des nombreuses raies du spectre en ce qui concerne H_2O , O_2 et O_3 .

Pour comparer le spectre mesuré au spectre théorique, nous avons représenté *figure 14* la zone comprise entre 80 et 95 cm^{-1} , afin d'étendre la graduation de l'axe des nombres d'onde.

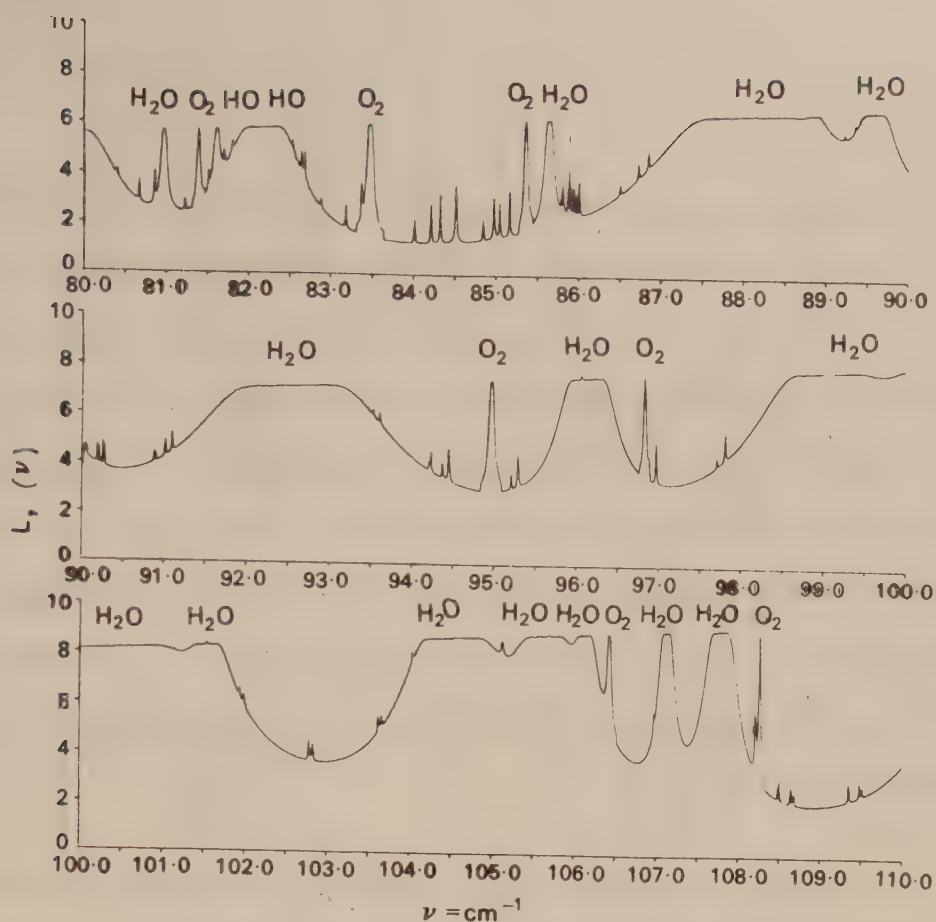


FIGURE 13 : SPECTRE CALCULÉ DE LA RADIANCE ÉMISE PAR LE MILIEU à : $H_0 = 11,5 \text{ km}$; $\theta = 60^\circ$

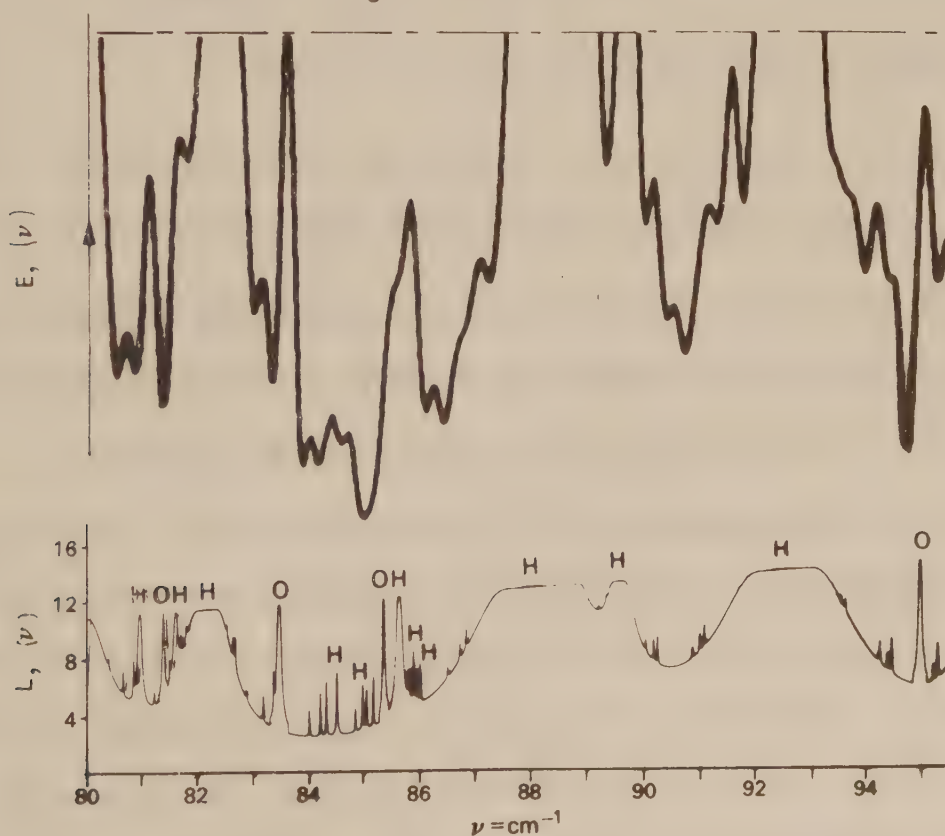


FIGURE 14 : SPECTRE MESURÉ PAR BALUTEAU ET BUSSOLETTI EN HAUT, SPECTRE CALCULÉ EN BAS ($\text{H} = \text{H}_2\text{O}$; $\text{O} = \text{O}_2$)

Nous avons volontairement limité l'amplitude des raies du spectre mesuré pour représenter (ici arbitrairement) un niveau de saturation. La remarque faite précédemment, [hypothèse d'une distribution de la concentration de H_2O élevée] s'applique encore ici. De nombreuses raies de vapeur d'eau et d'oxygène sont mélangées dans le spectre mesuré au point de ne pas permettre d'interprétation (raies à $85,5 \text{ cm}^{-1}$ par exemple). Par contre une raie unique d'oxygène à 95 cm^{-1} (nous pourrions préciser le nombre d'onde au centre à 1%) peut être identifiée. La concentration de O_3 semble, à la vue du spectre mesuré, sous-estimée dans le modèle théorique à cette altitude.

La faible résolution du spectromètre utilisé est apparente ; elle est manifestement inférieure de 10 fois au pas de calcul, qui est, rappelons-le, de $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

- Radiance spectrale à l'altitude de 14,5 km

Les mesures ont été effectuées par MARTEN et CHAUVEL (74) à bord de l'avion Concorde 001 utilisé comme plateforme de mesure (*figure 15*).

Nous pouvons comparer entre eux les spectres représentés (*figure 14 et figure 15*) quoique ces spectres aient été mesurés dans des conditions différentes (altitude et angle de visée différents).

Si nous comparons la zone spectrale $80-82 \text{ cm}^{-1}$, nous voyons que le spectromètre utilisé pour visualiser le spectre de la *figure 15*, ne distingue, dans cette zone spectrale, qu'une seule raie. Le spectromètre utilisé pour représenter la *figure 14* distingue trois raies, tandis que le calcul permet d'identifier plusieurs constituants. Nous voyons, en comparant ces figures, que la résolution insuffisante des spectromètres utilisés limite considérablement l'intérêt de ce type de mesures.

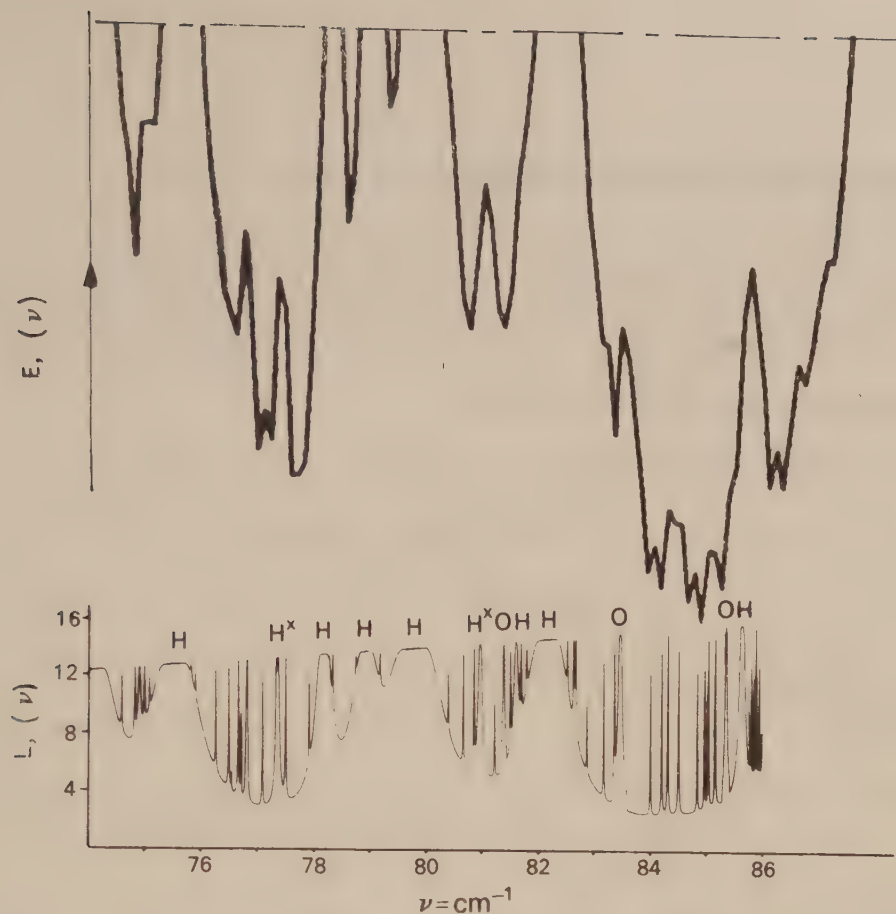


FIGURE 15 : SPECTRE MESURÉ PAR MARTEN ET CHAUVEL (EN HAUT)
SPECTRE CALCULÉ (EN BAS) - $H_0 = 14,5$ km, $\theta = 80^\circ$
 $H = H_2O$, $H^* = H_2O + O_3$, $O = O_2$

Si nous comparons les spectres théoriques entre ces deux figures, nous constatons que les raies imputables à O_3 entre $82,5$ et 86 cm^{-1} croissent en grandeur avec l'altitude. Ce résultat est en accord avec la distribution de la courbe de concentration de ce constituant.

La méthode que nous avons utilisée pour déduire la concentration des constituants (paragraphe VI-4) ne peut s'appliquer ici deux spectres mesurés, avec une bonne précision, compte-tenu de la résolution insuffisante des spectromètres utilisés.

VI.8 - CONVOLUTION DE SPECTRES CALCULES

Du fait de la limitation de la différence de marche (a) dans une mesure interférométrique, le spectre mesurable $A_c(v)$ est relié à l'interférogramme $I(a)$ par la relation :

$$A_c(v) = \int_{-a_{\max}}^{+a_{\max}} I(a) \cos(2\pi va) da \quad 13$$

que l'on peut encore écrire :

$$A_c(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Rect} \left(\frac{x}{2a_{\max}} \right) I(a) \cos(2\pi va) da \quad 14$$

La fonction $\text{Rect} \left(\frac{x}{2a_{\max}} \right)$ introduite ici est égale à 1 pour $|x| < a_{\max}$
et à 0 pour $|x| > a_{\max}$

$A_c(v)$ peut s'écrire également à l'aide du produit de convolution :

$$A_c(v) = A(v) * F(v) \quad 15$$

dans lequel la fonction $F(v)$ (fonction d'appareil) est la transformée de Fourier de la fonction $\text{Rect} (x/2a_{\max})$, soit :

$$F(v) = 1/\Delta v \text{ sinc } (\pi v/\Delta v)$$

en rappelant que $\Delta v = \frac{1}{2a_{\max}}$ est la résolution spectrale.

Il en résulte qu'un spectre mesuré est dégradé par l'effet de la fonction d'appareil, dont la largeur à mi-hauteur définit l'intervalle spectral résolu.

Il a paru intéressant de convoluer par une fonction $F(\nu)$ les spectres d'émission calculés. A titre d'exemple, on présente deux spectres convolués dont l'intervalle spectral résolu est égal à 0,125 et 0,0625 cm^{-1} (*figures 16 et 17*).

On remarque sur ces spectres (*figures 16 et 17*) que les raies saturées (celles de H_2O) sont reproduites sans être altérées. Les raies caractéristiques d'une émission faible (celles de O_3) ont des largeurs équivalentes à demi-hauteur, égales à la résolution spectrale de la fonction de convolution. Elles sont donc très dilatées et corrélativement leur grandeur absolue est diminuée comme nous pouvons le constater. Cependant, l'énergie totale de la raie (sa surface) se retrouve intégralement dans le motif spectral. Cette quantité énergétique intégrée, directement liée à la demi-largeur de raie définie par GOODY (10), sera celle que nous utiliserons dans la comparaison des spectres calculés et mesurés. Notons enfin que des motifs spectraux sont générés par la convolution ce qui peut être vu sur la *Figure 16* à : 65.3 ; 65.75 ; 66.9 cm^{-1} . Ces raies parasites perturbent profondément le spectre théorique et peuvent conduire à de fausses interprétations.

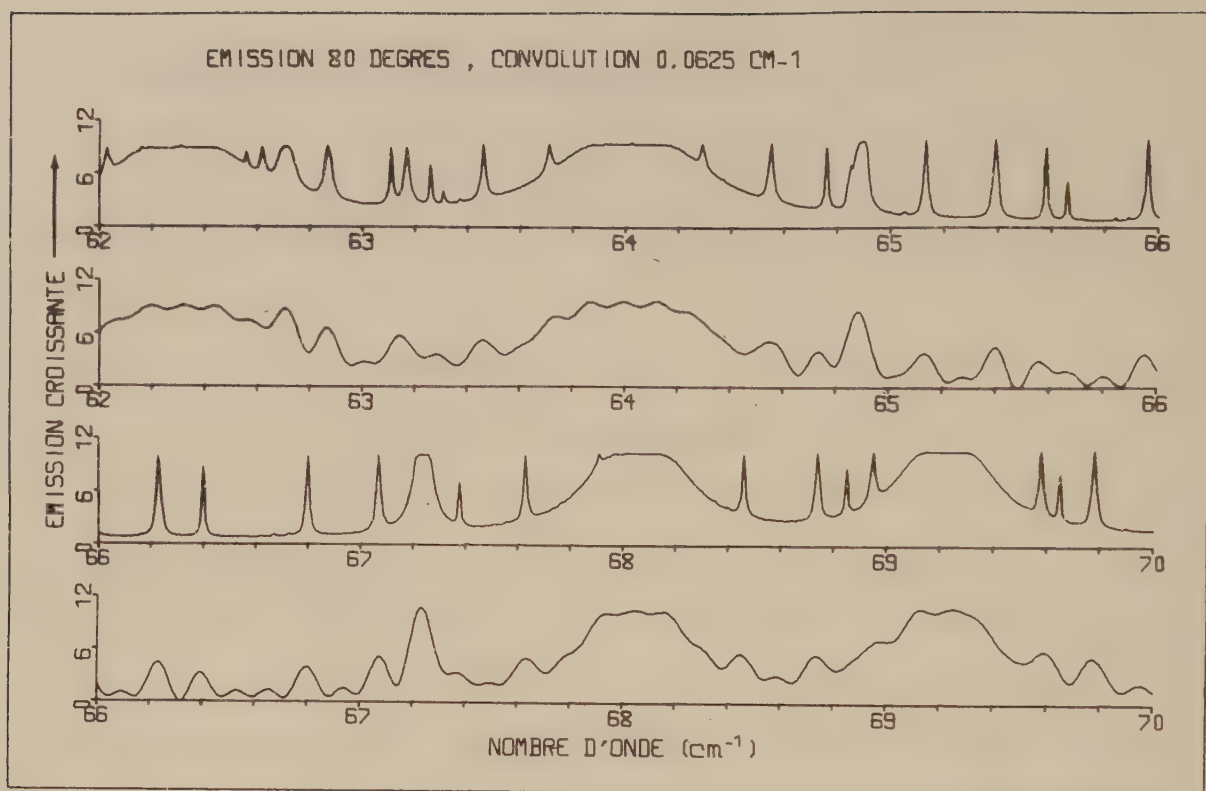


FIGURE 16 : SPECTRE THEORIQUE EN HAUT
SPECTRE CONVOLVE EN BAS

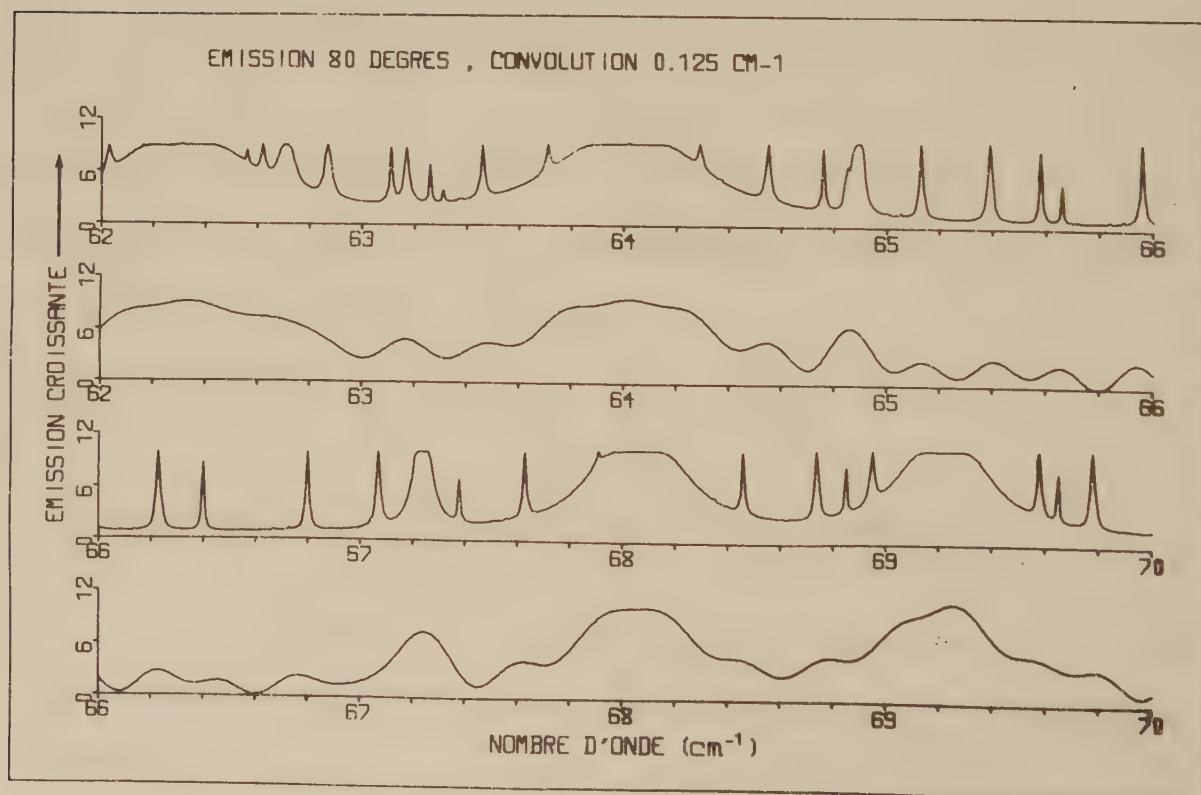


FIGURE 17 : SPECTRE THEORIQUE ET SPECTRE CONVOLVE

VI.8.1 - Spectres calculés et mesurés

Deux portions de spectres d'émission mesurés dans la gamme $61-71 \text{ cm}^{-1}$ sont présentés sur la *figure 18*. Ces mesures ont été obtenues en Juillet 1973, au cours de deux vols, à bord de l'avion Concorde 001, au dessus du golfe de Gascogne, à une altitude voisine de 15 km (*Marten et autres (74)*). La température moyenne à l'altitude de vol était de -56 C ; la hauteur de tropopause se situait à environ 11,5 km.

Ces données spectrales ont les caractéristiques suivantes :

DONNEES	SPECTRE	RESOLUTION SPECTRALE	ANGLE DE VISEE
1ère mesure	inférieur (vol 392)	$0,125 \text{ cm}^{-1}$	80°
2ème mesure	supérieur (vol 388)	$0,195 \text{ cm}^{-1}$	60°

Le spectre synthétique présenté sur la même figure correspond à celui de la *figure 8* ; il a été calculé avec des paramètres voisins (données physiques T, P et altitude de mesure) ou identiques (angle de visée de 80°) à ceux de la mesure relative au vol 392.

Ce spectre a été convolué avec une fonction sinus de largeur à mi-hauteur $0,125 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la résolution spectrale de la mesure effectuée au cours du vol 392.

On peut noter la bonne correspondance des faibles motifs spectraux entre les spectres calculés et mesurés.

Une analyse comparative de ces résultats permet d'indiquer les points suivants :

Dans les données mesurées, les raies de H_2O présentent des largeurs équivalentes légèrement inférieures à celles des données calculées ; celles de O_3 ont des largeurs équivalentes toujours inférieures.

On peut par conséquent estimer que les modèles de concentration de H_2O et O_3 adoptés dans les calculs ne correspondent pas exactement aux conditions rencontrées lors des mesures atmosphériques présentées. Ainsi les valeurs de rapport de mélange en volume (μ) de H_2O et O_3 déduites de ces mesures (*Marten et autres (74)*) sont de $2 \cdot 10^{-6}$ entre 15 et 21,5 km d'altitude. Dans les modèles de concentration adoptés, les valeurs correspondantes de H_2O et O_3 sont respectivement de $8 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-6} aux environs de 18 km. Ces valeurs expliquent en partie les différences rencontrées.

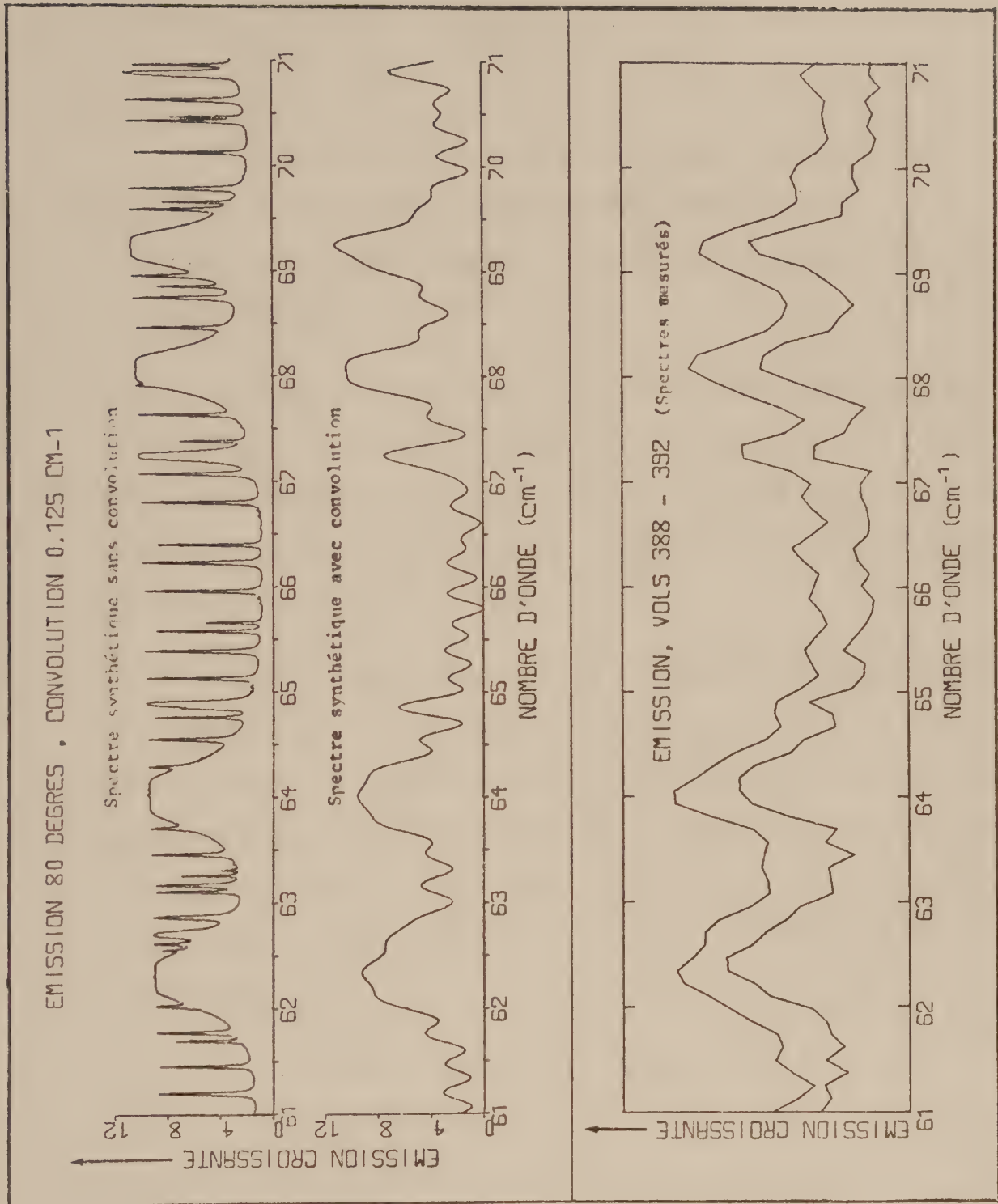


FIGURE 13 : COMPARAISON ENTRE SPECTRE CALCULÉ ET MESURE

CONCLUSION

Nous avons proposé une méthode de calcul raie à raie de la transmission et de l'émission spectrale des constituants H_2O , O_2 , O_3 et NO dans l'infrarouge lointain, la méthode étant appliquée dans la basse stratosphère.

Pour cela, nous avons calculé le coefficient d'absorption des constituants du milieu stratosphérique à partir de leurs constantes moléculaires mesurées dans l'infrarouge lointain. Nous avons ainsi obtenu des résultats originaux concernant les nombres d'onde et l'intensité des raies de O_2 et de NO .

Notre méthode de calcul de la transmission spectrale appliquée à H_2O et O_3 a conduit à des spectres synthétiques que nous avons pu comparer aux spectres mesurés par d'autres auteurs. Nous avons étendu ces calculs en faisant varier les paramètres altitude de mesure et angle d'observation, ce qui nous a permis d'isoler des zones spectrales propices à l'observation des constituants minoritaires du milieu stratosphérique.

Le calcul des spectres de la radiance de la basse stratosphère dans l'infrarouge lointain nous a permis de corroborer les spectres mesurés par d'autres auteurs et de les discuter. Nous avons ensuite analysé la méthode permettant de déterminer la concentration des constituants à partir de la surface des raies des spectres mesurés. Nous avons montré que cette méthode conduisait à des résultats dont la précision variait entre 10 et 20%.

Enfin, en effectuant le calcul du spectre de l'émission de l'oxyde nitrique, nous avons montré que les raies de ce constituant ne pouvaient être observées aux altitudes de mesure courantes (10-18 km).

Nous avons discuté les limites de notre méthode de calcul liées au corps de raie utilisé. Ainsi, nous avons d'ores et déjà introduit le corps de raie de VOIGT en prévision d'une analyse spectrale pour des altitudes supérieures à 25 km.

Nous voudrions enfin insister sur le fait que ces calculs peuvent être appliqués dans d'autres gammes spectrales avec des modèles d'atmosphère différents.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GEBBIE H.A., CHAMBERLAIN J., BURROUGHS W.J. : Nature 220, 893 (1968).
- (2) BURROUGHS W.J., HARRIES J.E. : Nature 227, 824 (1970).
- (3) HARRIES J.E., SWANN N.R.W., BECKMAN J.E., ADE P.A. : Nature 236, 159 (1972).
- (4) MARTEN A., BELBEOCH G., CHAUVEL Y., RABACHE P. : C.R. Acad. Sc. 278B, 485 (1974)
- (5) RABACHE P., REBOURS B. : J.Q.S.R.T. 15, 1125 (1975)
- (6) GEBBIE H.A. : Phys. Rev. 107, 1194 (1957).
- (7) VIGROUX E. : Ann. Geophys. 25, 163 (1969).
- (8) EDDY J.A., LENA P.J., Mc QUEEN R.M. : J. Atmos. Sc. 26, 1318 (1969).
- (9) GAY J. : Astron. Astrophys. 6, 327 (1970).
- (10) GOODY R.M. : Atmospheric Radiation. Theoretical basis (I) : Oxford, at the Clarendon Press (1964).
- (11) VASSY E. : Physique de l'Atmosphère (III), Gauthier-Villars (1956).
- (12) SMITH W.L., HOWELL H.B. : J. Appl. Météorol. 10, 1026 (1971).
- (13) Mc KINNON D., MOREWOOD H.W. : J. Atmos. Sc. 27, 483 (1970).
- (14) MASTENBROOK H.J. : J. Atmos. Sc. 28, 1495 (1971).
- (15) CHAPMAN S. : Mem. Roy. Soc. 3, 103 (1930)

- (16) NICOLET M. : Bull. Acad. R. Belgique, Cl. Sc. 57, 935 (1971).
- (17) FRIEDMAN H. : Physics of the Upper Atmosphere, Academic Press, New-York (1960).
- (18) Mc ELROY M.B., Mc CONNEL J.C. : J. Atmos. Sc. 28, 1095 (1971).
- (19) ACKERMAN M. FRIMOUT D., MULLER C., NEVEJANS D., FONTANELLA J.C., GIRARD A., GRAMONT L., LOUISNARD N. : Can. J. Chem. 52, 1532 (1974).
- (20) BASTIN J.A. : Infrared Phys. 6, 209 (1966).
- (21) HALL J.T. : Appl. Opt. 6, 1391 (1967).
- (21)* HALL J.T. : Appl. Opt. 9, 1488 (1970).
- (22) BURCH D.E. : J. Opt. Soc. Am. 58, 1383 (1968).
- (23) BENEDICT W.S., KAPLAN L.D. : communication privée.
- (24) GORA E.K. : J. Mol. Spectrosc., 3, 78 (1959).
- (25) Mc CLATCHEY R.A., BENEDICT W.S., CLOUGH J.A., BURCH D.E., CLAFEE R.F., FOX R., ROTHMAN L.S., GARRING J.S. : A.F.C.R.L., 73 - 0096 (1973)
- (26) KYLE T.G. : J.Q.S.R.T. 9, 1477 (1969).
- (27) SCOTT N.A. : J.Q.S.R.T. 14, 691 (1974).
- (28) KUNDE V.G., MAGUIRE W.C. : J.Q.S.R.T. 14, 803 (1974)
- (29) WILLIAMS W.J., BROOKS J.N., MURCRAY D.G. et MURCRAY F.H. : J. Atm. Sc. 29, 1375 (1972).
- (30) VAN-VLECK J.H., WEISSKOPF V.F. : Rev. Mod. Phys. 17, 227 (1945).
- (31) BARCHEWITZ P. : "Spectroscopie Atomique et Moléculaire", Masson et Cie, Tome I , Paris (1970).

- (32) LORENTZ H.A. : Proc. Amst. Acad. 18, 134 (1915).
- (33) BENEDICT W.S., KAPLAN L.D. : J. Chem. Phys. 30, 388 (1959).
- (34) LORENTZ H.A. : Proc. Amst. Acad. Sc. 8, 591 (1906).
- (35) DEBYE P. : Polar Molecules, Chapitre V, Chemical Catalog Company, Inc, New-York (1929).
- (36) BIGNEL K.J., SAIEDY F., SHEPPARD P.A. : J. Opt. Soc. Am. 53, 466 (1963).
- (37) ZHEVAKIN S.A., NAUMOV A.P. : Izv. Vysshikh. Ucheto. Zavedenii. Radiofiz. 6, 674 (1963).
- (38) BURCH D.E. : J. Opt. Soc. Am. 58, 1383 (1968).
- (39) WINTERS B.H., SILVERMAN S., BENEDICT W.S. : J.Q.S.R.T. 4, 527 (1964).
- (40) VOIGT W. : Münch. Ber. p. 603 (1912).
- (41) HUND F. : Z. Physik 43, 805 (1927).
- (42) KING G.W., HAINER R.M., CROSS P.C. : J. Chem. Phys. 11, 27 (1943).
J. Chem. Phys. 12, 210 (1944).
- (43) SCHWENDEMAN R. : J. Mol. Spect. 7, 280 (1961).
- (44) WACKER R.F., PRATTO M.R. : Microwave Spectral table N.B.S. 70, Vol. II, 1964
- (45) GORA E.K. : J. Mol. Spectrosc. 3, 78 (1959).
- (46) LIDE D.R. : J. Chem. Phys. 20, 1761 (1952).
- (47) POLO S.R. : J. Chem. Phys. 24, 1133 (1956).

- (48) RABACHE P., REBOURS B. : Infrared Physics 15, 179 (1975).
- (49) ALLEN H.C. Jr, CROSS P.C. : Molecular Vib-Rotors, John Wiley and Son, Inc, New-York and London (1963).
- (50) WANG S.C. : Phys. Rev. 34, 243 (1929).
- (51) KIVELSON D., WILSON E.B. : J. Chem. Phys. 20, 1575 (1952).
- (52) DANTI A., LORD R.C. : J. Chem. Phys. 30, 13 (1959).
- (53) VAN-VLECK J.H. : Phys. rev. 71, 413 (1947)
- (54) TINKHAM M., STRANDBERG M.W.P. : Phys. Rev. 97, 937 (1954).
Phys. Rev. 97, 951 (1955).
- (55) KOVÁCS I. : Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules.
Adam Hilger LTD, London (1969).
- (56) HALL R.T., DOWLING J.M. : J. Chem. Phys. 45, 1899 (1966).
- (57) MULLIKEN R.S. : Phys. Rev. 30, 785 (1927).
- (58) HILL E.L., VAN-WLECK J.H. : Phys. Rev. 32, 250 (1928).
- (59) VINEY : Proc. Camb. Phil. Soc. 29, 142 (1933).
- (60) KASSEL L.S. : Phys. Rev. 43, 364 (1933).
- (61) GORDON A. : J. Chem. Phys. 1, 576 (1933).
- (62) HERZBERG G. : Molecular Spectra and Molecular Structure, Tomes I et II
Van-Nostrand Reinhold, New-York (1950).
- (63) KING G.W. : Spectroscopy and Molecular Structure. Holt, Rinehart
and Winston, Inc, New-York (1965).

- [64] SCHLAPP R. : Phys. Rev. 51, 342 (1937).
- [65] GEBBIE H.A., BURROUGHS W.J., BIRD G.R. : Proc. Roy. Soc. A310, 579, 1969
- [66] RABACHE P. : J.Q.S.R.T., accepté, à paraître (1977).
- [67] PALIK E.D., RAO K.N. : J. Chem. Phys. 45, 1174 (1954)
- [68] DOWLING J.M. : Aerospace Report NO TR 100 (9260-01) - 7 (1967).
- [69] PEKER J.C. : Les Observatoires Spatiaux. P.U.F., Paris (1969).
- [70] EDDY J.A., LENA P.J., Mc QUEEN R.M. : Atmos. Sc. 26, 1318 (1969).
- [71] HARRIES J.E. : N.P.L. Report DES 16 (1972).
Nature 236, 159 (1972).
- [72] CHAUVEL Y., MARTEN A. : Comesa-Covos Symposium, Oxford (1974).
- [73] HARRIES J.E., BURROUGHS W.J. : Quant. J.R. Met. Soc. 97, 519 (1971).
- [74] BUSSOLETTI E., BALUTEAU J.P. : Infrared Physics 14, 293 (1974).
- [75] MARTEN A., CHAUVEL Y. : C.R. Acad. Sc. 280B, 199 (1975).
- [76] VANASSE G.A., SAKAI H. : Progress in Optics, 6, North Holland Publishing
C°, Amsterdam (1971).
- [77] HERZBERG G. : Molecular Spectra and Molecular Structure I, p. 224
VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY (1950).

ANNEXE I

ACTION DU COUPLAGE SPIN-ORBITE DANS LE CAS D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE.

1.1 - Cas a de couplage de HUND

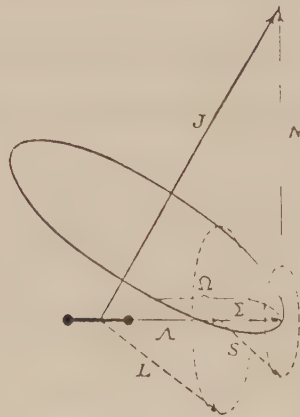


FIGURE 1 : DIAGRAMME VECTORIEL DU CAS a de HUND

J : moment angulaire total (fixé dans l'espace)

N : moment angulaire rotationnel de la molécule

L : moment angulaire orbital électronique

S : moment angulaire de spin électronique

Λ et Σ sont respectivement les projections sur l'axe moléculaire des moments précédemment définis (L et S), avec $|\Lambda + \Sigma| = \Omega$.

Le champ électrique moléculaire est très intense. L'axe moléculaire effectue une précession lente autour de J représentée par une ellipse en trait fort.

Le moment orbital électronique L est fortement couplé à cet axe. Il subit une précession dont la projection est Λ . De plus, la quantification dans l'espace du spin électronique créé dans le champ magnétique par le moment orbital, produit une précession de S autour de l'axe moléculaire, la projection du moment angulaire de spin sur cet axe étant Σ . Λ et Σ se composent pour donner Ω . Ω et N se composent vectoriellement pour donner J.

L'énergie de rotation de la molécule est donc modifiée par le moment résultant de l'action cumulative du moment orbital électronique et du moment angulaire de spin pour donner :

$$E = h c B_v [J(J+1) - \Omega^2] \quad \text{avec } J \geq \Omega .$$

1.2 - Cas b de HUND

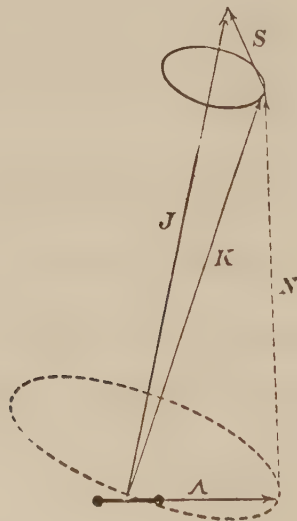


FIGURE 2 : LES ROTATIONS SONT CELLES UTILISEES DANS LA FIGURE 1

Dans ce cas, la précession de L s'effectue autour de l'axe moléculaire pour donner Λ comme dans le cas a ; par contre, le moment angulaire électronique et le moment angulaire de spin sont faiblement couplés entre eux. Il se produit un couplage entre le moment angulaire de rotation N et le moment Λ .

Le nombre quantique K associé au moment J peut alors prendre les valeurs :

$$\Lambda , \Lambda + 1 , \Lambda + 2$$

Il se produit ensuite un couplage entre le moment K et le moment de spin S , donnant un moment résultant J , de telle sorte que K et S effectuent une précession autour de J . (*Voir figure 2*).

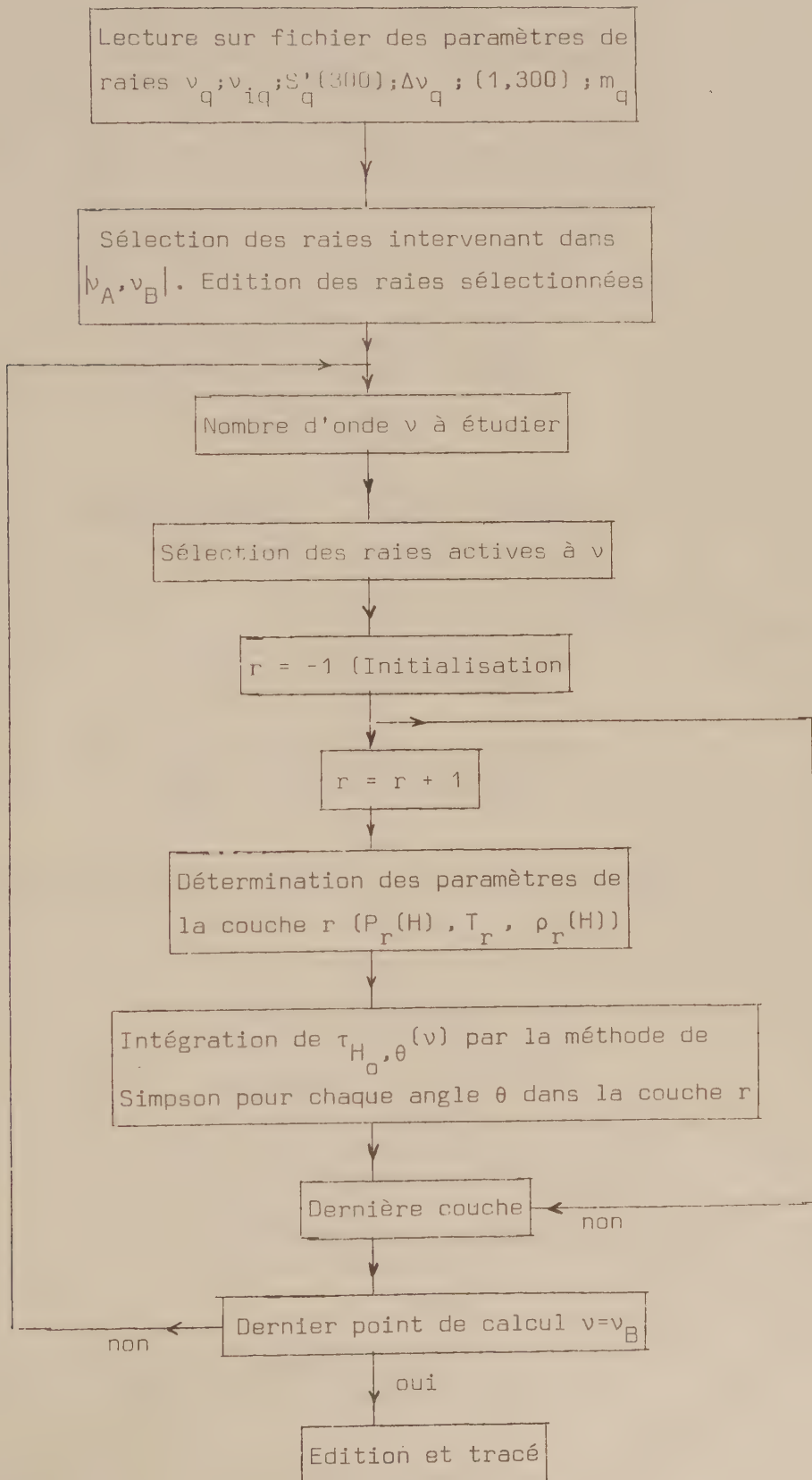
Il en résulte que chaque niveau K comprend $2S+1$ composantes.

Pour une discussion plus étendue des cas de couplage (cas a et d) on pourra se référer à HERZBERG [76].

ANNEXE II

ORGANIGRAMME DU CALCUL DE LA TRANSMISSION SPECTRALE $\tau_{H_0,\theta}(\nu)$ POUR UN
CONSTITUANT DONNÉ DANS LA BANDE SPECTRALE $[\nu_A, \nu_B]$

$\tau_{H_0,\theta}(\nu)$ est définie à partir des expressions 38 et 39 du chapitre III

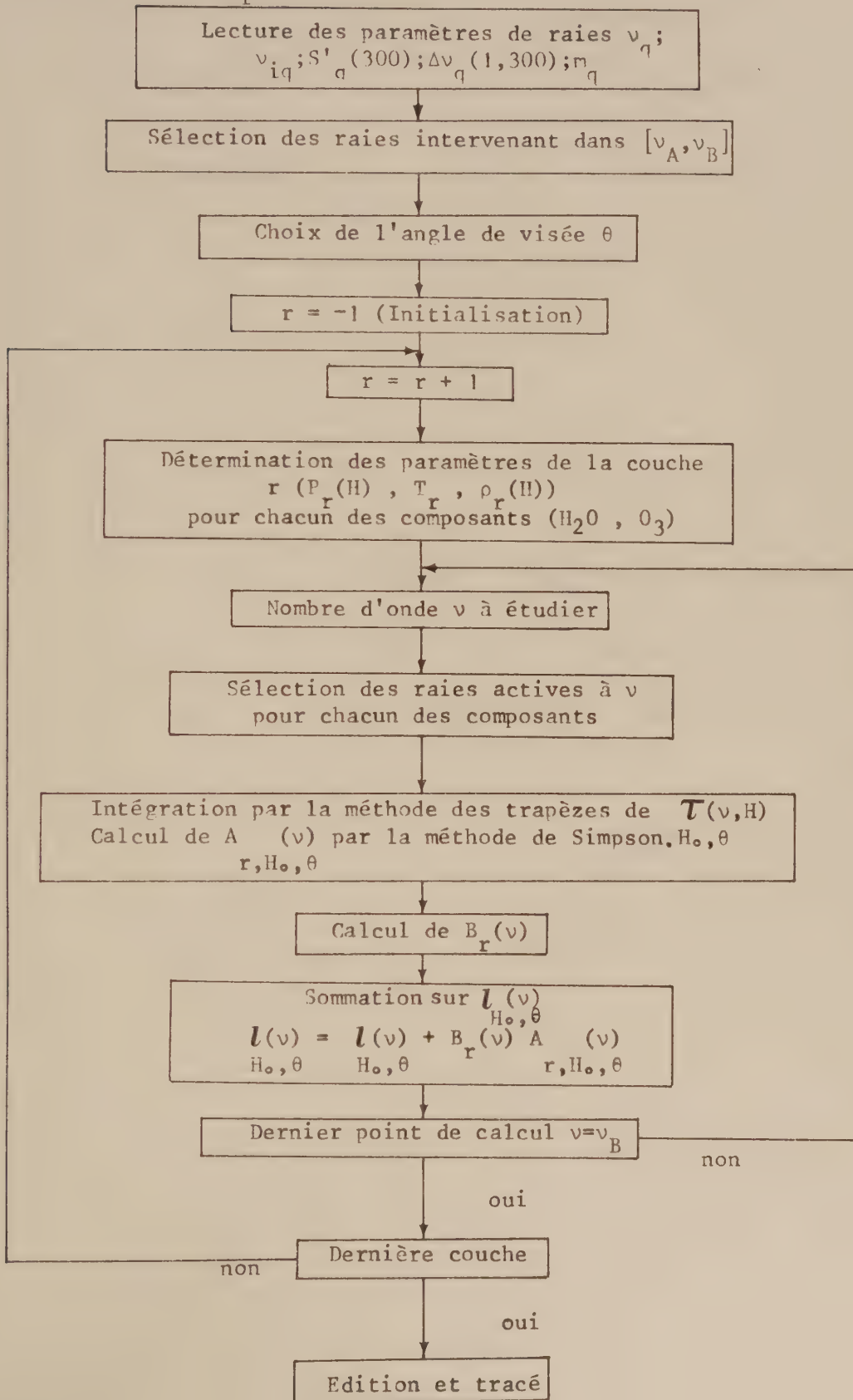


ANNEXE III

ORGANIGRAMME DU CALCUL DE LA LUMINANCE SPECTRALE $l(\nu)$ H_0, θ

L'équation utilisée pour calculer la luminance spectrale est la suivante :

$$l(\nu)_{H_0, \theta} = \sum_{r=0}^{r=p} B_r(\nu) \int_{H_r}^{H_{r+1}} K_r(\nu, H) \rho_r(H) \frac{T(\nu) f_\theta(H)}{H_0, \theta} dH = \sum_{r=0}^{r=p} B_r(\nu) A_{r, H_0, \theta}(\nu)$$



VU

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE

C. Haeusler

C. HAEUSLER

VU

LE DIRECTEUR DE THÈSE

C. Haeusler

C. HAEUSLER

VU POUR AUTORISATION DE SOUTENANCE N° 77/S/9/23

RENNES, LE 8 Septembre 1977

LE PRÉSIDENT DE L'UNIVERSITÉ

R. Dabard

R. DABARD

